This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

WIDENER LIBRARY
HX HE1T P

Digitized by Google

Sci 13005

HARVARD COLLEGE LIBRARY

BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND
BEQUEATHED BY
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND
(1787–1855)
OF BOSTON
FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES
AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES
APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION

SCIENCE CENTER LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

et de la Belgique.

Digitized by Google

Digitized by Google

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS ET DE LA BELGIQUE

PAR

MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT, S. HOOGEWERFF,
E. MULDER, G. J. W. BREMER, J. F. EYKMAN, A. F. HOLLEMAN,
C. A. LOBRY DE BRUYN, L. HENRY et W. SPRING

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. L. ARONSTEIN, H. BEHRENS, H. ELION, H. J. HAMBURGER,
J. D. VAN DER PLAATS, P. VAN ROMBURGH, H. P. WIJSMAN Jr., E. COHEN,
W. STORTENBEKER, E. BOURGEOIS, P. HENRY,
A. JORISSEN et J. KRUTWIG.

TOME XXI.
(2e Série T. VI)

LEIDE
A. W. SIJTHOFF, Editeur
1902.

Digitized by Google

Sci 1300.5

HARVARD COLLEGE
MAY 16 1917
LIBRARY

Degrand fund

Digitized by Google

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur le nitrile adipique[1]),

PAR *M.* LOUIS HENRY.

La série des dinitriles normaux $(CH_2)_n - (CN)_2$ est, parmi toutes les séries de carburation, l'une des plus intéressantes au point de vue physique, tant sous le rapport de la volatilité que sous celui de la fusibilité.

J'en ai fait connaître le second terme, le nitrile malonique $CN - CH_2 - CN$ [2]), et le quatrième terme, le nitrile glutarique $CN - (CH_2)_3 - CN$ [3]).

---

[1]) Extrait des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), N°. 7, pp. 367—372, 1901.

[2]) Comptes rendus, T. CII, p. 1394 (année 1886).

[3]) l. c., T. C, p. 742 (année 1885).

Je me suis occupé dans cette même notice du nitrile succinique normal $NC - (CH_2)_2 - CN$ pour en améliorer la préparation et en préciser les propriétés. J'ai fait remarquer que c'est à tort que l'on décrit ce composé comme un corps amorphe; il constitue en réalité une masse glacée et lors de sa solidification, il est aisé de constater son caractère cristallin. Il est à regretter que, dans divers ouvrages

Digitized by Google

Je viens faire connaître aujourd'hui le cinquième terme, le nitrile adipique $NC-(CH_2)_4-CN$.

Le nitrile adipique s'obtient aisément par la réaction soit du bromure, soit de l'iodure de tétraméthylène $(HC_2)_4-X_2$ sur le cyanure de potassium, au sein de l'alcool. Je n'ai pas eu à ma disposition du chlorure $(H_2C)_4Cl_2$ pour en constater l'action.

Voici le détail d'une opération qui m'a fourni un résultat satisfaisant.

Vingt-cinq gr. de bibromure de tétraméthylène pur — éb. 198° — ont été chauffés, au bain d'air, pendant une bonne demi-heure, dans un ballon muni d'un long tube droit en manière de réfrigérant, avec 18 gr. de cyanure de potassium bien pulvérisé et environ trois volumes d'alcool de 80 %. Le bibromure, qui ne s'y dissout qu'incomplètement, disparaît rapidement et le cyanure se transforme en un précipité grenu de bromure potassique, représentant une masse plus considérable. La liqueur brunit faiblement. On filtre. On chasse l'alcool autant que possible par la distillation. Le résidu, mélange du nitrile formé et d'un peu de bromure potassique resté en dissolution, est, pour se débarrasser de celui-ci, traité, après refroidissement, par une certaine quantité de chloroforme. La solution chloroformique du nitrile est filtrée et soumise à la distillation. Après l'expulsion du chloroforme, on distille sous pression raréfiée.

On a trouvé dans ce composé 25.74 % et 25.79 d'azote. La formule $(H_2C)_4-(CN)_2$ en demande 25.92.

Le nitrile adipique $(H_2C)_4-(CN)_2$ est de tous points analogue au nitrile glutarique qui le précède immédiatement dans l'échelle de carburation.

---

récents, d'ailleurs fort recommandables, cette erreur concernant l'état physique de ce composé soit encore répétée. Cela prouve évidemment que ces auteurs n'ont jamais eu sous les yeux le nitrile succinique lui-même dans un état convenable ou qu'ils se répètent de confiance les uns les autres sans contrôle personnel.

Digitized by Google

Il constitue un liquide quelque peu épais, sans couleur et sans odeur appréciables. Sa saveur est étrange, amère et piquante.

Il est insoluble ou tout au moins fort peu soluble dans l'eau, qu'il surnage, dans le sulfure de carbone et dans l'éther ordinaire. A la température ordinaire, il nécessite environ dix fois son volume d'éther pour se dissoudre.

L'alcool et le chloroforme le dissolvent aisément.

Sa densité à 19° est égale à 0.951 par rapport à l'eau à la même température.

Son indice de réfraction est 1.4397. Son pouvoir réfringent moléculaire a été trouvé égal à 29.85; calculé: 29.70.

Il bout, sous la pression de 760 millimètres, sans décomposition, à 295°, presque toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Dans un mélange réfrigérant de neige carbonique et d'éther, le nitrile adipique se congèle immédiatement en formant une masse fort dure, constituée de grandes aiguilles cristallines. Comme ses congénères, en prenant l'état solide, il subit un retrait considérable. La masse fond, d'une manière fixe, à 0° — + 1°.

Ce corps présente les propriétés ordinaires des composés de cette sorte.

Il se combine aisément avec l'acide bromhydrique gazeux et se transforme en une masse blanche cristalline.

Chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré, il fournit du chlorhydrate ammonique qui cristallise par le refroidissement. La liqueur acide restante renferme de l'acide adipique, caractérisé par son pt. de fus., vers 150°.

Je profiterai de l'occasion pour faire connaître que le terme en C_5, dans cette série, le nitrile glutarique $(CH_2)_3 — (CN)_2$, également liquide à la température ordinaire, se congèle aussi, dans le mélange de neige carbonique et d'éther, en une masse cristalline, fusible à —29°. Si l'on se rappelle que les termes en C_3 et en C_4, les nitriles malonique $CH_2 — (CN)_2$ et succinique

Digitized by Google

$(CH_2)_2 - (CN)_2$, fondent respectivement à 30° et 55°, on voit que dans la série des dinitriles normaux $(CH_2)_n - (CN)_2$, comme dans celle des acides correspondants $(CH_2)_n - (CO - OH)_2$, la fusibilité varie, à partir de C_3, d'une manière alternante selon que les divers termes de la série renferment un nombre pair ou impair d'atomes de carbone. Le pt. de fus. s'abaisse quand on passe d'un terme pair au terme impair immédiatement supérieur, pour remonter quand on passe au terme pair suivant.

Je ne m'occuperai pas davantage de ce fait en ce moment, ayant l'intention d'examiner dans un travail spécial prochain la question de la fusibilité dans les composés saturés normaux en général, $C - (CH_2)_n - C$.

Le bibromure de tétraméthylène $(CH_2)_4Br_2$ qui m'a servi à faire le nitrile adipique que je viens de faire connaître, provenait de l'action de l'acide bromhydrique concentré sur l'acétate de tétraméthylène $(CH_2)_4 - (C_2H_3O_2)_2$, éb. 230° p. 751 m., chauffé au bain d'eau en vase clos. Il bouillait fixe à 198°, sous la pression ordinaire. Je devais cet acétate de tétraméthylène lui-même à la cordiale libéralité de mon savant collègue de l'Institut catholique de Paris, M. l'abbé Hamonet, auquel je suis bien aise d'exprimer ici tous mes remerciements. On sait que M. l'abbé Hamonet a réussi à préparer le glycol succinique normal ou tétraméthylénique $(CH_2)_4 - (OH_2)$ [1]) pur, en partant de l'amyloxypropionate de potassium β $(C_5H_{11})OCH_2 - CH_2 - CO(OK)$. Ce sel, soumis à l'électrolyse, en solution aqueuse, fournit la diamyline tétraméthylénique $(CH_2)_4 - (OC_5H_{11})_2$, éb. 260°.

---

[1]) Voir Comptes rendus, T. CXXXII, pp. 259, 345 et 681. Je tiens à ajouter que, dans le but de constater la nature de ses dérivés en C_4, M. l'abbé Hamonet a constaté aussi que le butane diiodé $C_4H_8 - I_2$, qu'il avait obtenu, fournit avec le cyanure potassique un dinitrile, qu'il n'a pas d'ailleurs examiné, lequel se transforme par hydratation en acide adipique (février 1901).

Digitized by Google

J'avais préparé, en février dernier, le même nitrile adipique à l'aide d'un échantillon de bibromure de tétraméthylène $(CH_2)_4 — Br_2$, bouillant vers 193°—195° et provenant de l'action de l'acide bromhydrique sur le glycol en C_4, résultant de l'action de l'acide nitreux sur l'alcool amino-butylique normal et bi-primaire $(NH_2)CH_2 — (CH_2)_2 — CH_2(OH)$. Sans doute que ce bibromure, comme le glycol dont il dérivait, n'était pas homogène et renfermait une petite quantité du composé 1 — 3, $CH_2Br — CH_2 — CHBr — CH_3$ [1]), car le nitrile adipique que j'en avais obtenu à cette époque, quoique bouillant aussi à 293°—295°, sous la pression ordinaire, ne m'avait pas permis de déterminer le pt. de fus. de la masse cristalline, en laquelle il se transformait, dans la neige carbonique arrosée d'éther.

---

[1]) Voir ma notice Sur les amino-alcools, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, Classe des sciences. 1900, pp. 584 et suiv. et mon mémoire Sur les nitriles-alcools aliphatiques, etc. dans le T. LVII des Mém. in-8 de l'Acad. roy. de Belgique, pp. 68 et suiv., année 1898.

Digitized by Google

6

Sur des transpositions atomiques intramoléculaires (Premier Mémoire),

PAR M. P. J. MONTAGNE.

Transposition atomique intramoléculaire chez les dicétones aromatiques α [1]).

Introduction.

Il est assez connu que les dicétones aromatiques α sous l'influence des alcalis subissent une transposition atomique intramoléculaire. L'exemple le plus ancien que l'on connaisse est celui de la transformation du benzile en acide benzilique [2]) par LIEBIG. On n'a que rarement tâché d'expliquer cette transformation.

HOOGEWERFF et VAN DORP [3]) admettent l'addition de KOH avec production de $C_6H_5 . C\begin{matrix}OH\\OK\end{matrix}$ corps peu stable qui par le

$$O = CC_6H_5$$

changement de place de OK et de C_6H_5 se transformerait dans le corps plus stable $C_6H_5 . C\begin{matrix}OH\\C_6H_5\end{matrix}$

$$O = COK$$

---

[1]) La partie principale a déjà été communiquée au 8me Congrès néerlandais de naturalistes et de médecins à Rotterdam le 13 Avril 1901.

[2]) Ann. de LIEBIG 25, p. 25 (1838).

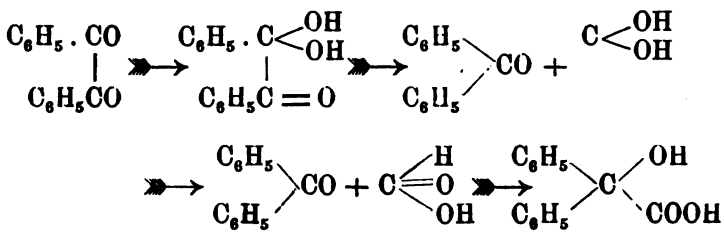
[3]) Ce Rec. 9, p. 225.

Digitized by Google

Nef [1]), en rapport avec sa doctrine de l'atome de carbone bivalent, la représente ainsi:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CO \\ \quad | \\ C_6H_5CO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 . C\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{smallmatrix} \\ \quad | \\ C_6H_5C = O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 \diagdown \\ \qquad\quad CO + \\ C_6H_5 \diagup \end{array} \quad C\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 \diagdown \\ \qquad\quad CO + C\begin{smallmatrix}\diagup H \\ = O \\ \diagdown OH\end{smallmatrix} \\ C_6H_5 \diagup \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 \diagdown \\ \qquad\quad C\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown COOH\end{smallmatrix} \\ C_6H_5 \diagup \end{array}$$



Enfin Erlenmeyer Jr. [2]) admet d'abord l'addition de deux molécules d'eau ce qui donnerait $\begin{array}{l} C_6H_5 - C\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{smallmatrix} \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5 - C\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{smallmatrix} \end{array}$ puis par la perte d'une molécule d'eau on aurait $\begin{array}{l} C_6H_5 - C\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown O \\ \diagup \\ \diagdown OH\end{smallmatrix} \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5 - C \end{array}$ ce dernier corps devrait se transformer en acide benzilique selon sa théorie, pour laquelle je renvoie le lecteur au mémoire original.

On n'a pas tâché d'expliquer la réaction d'une autre façon, d'après ce que j'en sais. Il me semble qu'elle présente quelque analogie avec la transformation des aldéhydes primaires à groupement cyclique, en alcool et en acide, dans les mêmes circonstances; quoique dans ce cas-ci la réaction se passe entre deux molécules. Les quelques efforts qu'on a fait pour expliquer la dernière réaction ne peuvent servir à l'explication de celle des dicétones aromatiques α, parce que l'atome d'hydrogène primaire y prend part [3]).

Outre le benzile lui-même tous ses dérivés qui ont été

---

[1]) Ann. de Liebig **298**, p. 372.

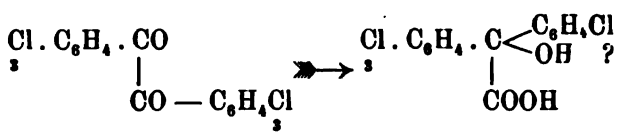
[2]) l. c. **316**, p. 83.

[3]) Comparez p. e. Franck, Monatsh. **21**, p. 1126.

Digitized by Google

examinés [1]) subissent la même transformation. Il semble donc être indifférent que d'autres atomes ou groupes soient présents dans le benzile. Cependant il va de soi que quand ce sont des groupes avec lesquels l'alcali réagit, la réaction peut se passer d'une autre façon; c'est ainsi que le para-nitrobenzile donne très facilement avec la potasse alcoolique les acides azobenzoïque et oxybenzoïque; dans ce cas il y a en outre dédoublement de la molécule, qu'on retrouve plus ou moins pour les autres dérivés du benzile (Zinin. Ann. Suppl. 3, p. 153).

Dans toutes ces recherches cependant on s'est contenté de démontrer la production d'un α oxy-acide, ayant la composition attendue, quelquefois même on n'a fait que constater la production d'un acide tout bonnement; mais jamais on ne s'est demandé, à ce qu'il semble, si le groupe substituant dans le noyau benzénique transplanté a gardé la même position relative après la réaction. P. e. si le 3. 3′ dichlorobenzile se transforme dans l'α oxy-acide correspondant, donc:



les deux atomes de chlore occupent-ils encore les places méta ou est ce que celui du noyau, qui a changé de place a obtenu une autre position relative?

Klimont [2]) qui a exécuté cette transformation et tous les

---

[1]) A savoir le cuminile $C_3H_7C_6H_4COCOC_6H_4C_3H_7$ (Bösler, Ber. 14, p. 323), l'anisile $CH_3O . C_6H_5 . CO . CO . C_6H_4 . OCH_3$ (ibid.), l'acide benzile-o-carbonique $o . CO_2H . C_6H_4 . CO . CO . C_6H_5$ (Graebe et Juillard (Ber. 21, p. 200), l'acide diphtalique $o . CO_2HC_6H_4 . CO . CO . C_6H_4 . CO_2H . o$ Gr. et J. Ann. 247, p. 214), le m. m′ dichlorobenzile (Klimont Thèse). l'hexaméthoxyle benzile $(CH_3O)_3C_6H_2CO . CO . C_6H_2(OCH_3)_3$ (Marx, Ann. 263, p. 255).

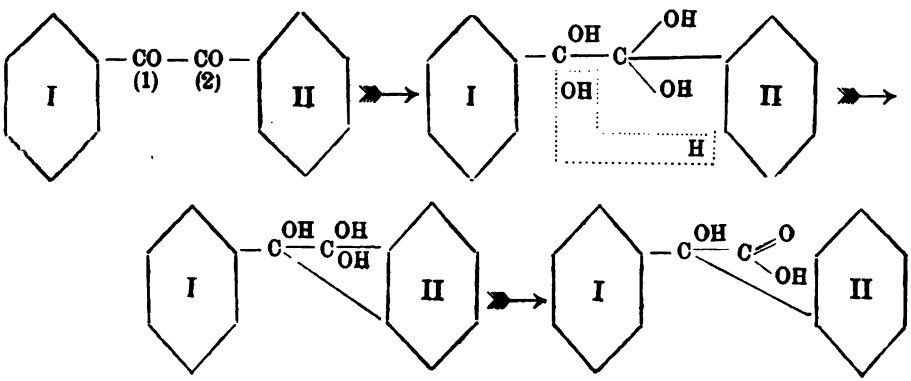
[2]) Diss. Heidelberg 1891.

Digitized by Google

autres chimistes avant et après lui ont admis tacitement que la position relative était la même. Cependant, à mon avis, c'était sans en avoir le droit, car sans preuve on n'en peut rien dire avec certitude.

La solution de cette question a non seulement l'intérêt de déterminer la constitution de l'oxyacide formé mais pourrait peut-être servir à éclairer la réaction intramoléculaire.

Il y a une tendance à expliquer les transpositions intramoléculaires par l'adoption de réactions intermédiaires. La production de l'acide benzilique, pourrait être représentée de la façon suivante, en admettant deux réactions intermédiaires,



L'atome d'hydrogène du noyau II avec lequel le groupe OH se combine dans cet exemple a été choisi arbitrairement. On voit cependant que si la réaction se passait de la sorte, que le noyau II serait lié après la transposition à l'atome de carbone (1) avec un autre atome de carbone que celui avec lequel il était lié d'abord à C(2). Si le noyau II contient une chaîne latérale ou un atome substitué, la position relative en pourrait donc devenir une autre par la transposition; seulement dans le cas où l'atome substitué occuperait la place para par rapport au groupe CO(2) sa position devrait en devenir une autre. Inversement dans le dernier cas quand il est démontré que la position rela-

Digitized by Google

tive de l'atome substitué est restée la même après la transposition, la réaction ne peut être représentée de la façon susdite, ni expliquée en admettant les réactions intermédiaires indiquées.

Il me semblait donc désirable de résoudre cette question par des expériences. J'ai choisi parmi les dérivés du benzile le dérivé di-chloré di-para, car tant dans les dérivés di-ortho que di-méta il y a une seconde place o ou m par rapport à CO(2) et il serait donc possible que le noyau II fût lié à CO(1) après la réaction par un autre atome de carbone sans que cela pût se trahir dans la position relative du chlore, ainsi que je l'ai déjà dit.

J'ai préparé le 4. 4′ dichlorobenzile de la façon suivante

$$\underset{4}{Cl}\,.\,C_6H_4\,.\,C\frac{O}{H} + C\frac{O}{H}\,C_6H_4Cl \longrightarrow \underset{4}{Cl}\,.\,C_6H_4C\frac{OH}{H}\,C\frac{OH}{H}C_6H_4\underset{4}{Cl}$$

$$\longrightarrow \underset{4}{Cl}\,.\,C_6H_4CO - CO\,.\,C_6H_4\underset{4}{Cl}.$$

les places des deux atomes de chlore sont donc fixées. Par ébullition avec de la potasse alcoolique j'obtins l'acide dichlorobenzilique dans lequel un des atomes de chlore occupe encore la place para tandis que la place du second doit être déterminée. Par oxydation l'acide donne une dichlorobenzophénone $\underset{4}{Cl}\,.\,C_6H_4\,.\,CO\,.\,C_6H_4\,.\,\underset{?}{Cl}$ pour laquelle se présente la même question.

La dichlorobenzophénone ainsi obtenue s'accorde dans ses propriétés avec celle que Dittrich [1]) a préparée par l'action du chlorure de benzoyle p. chloré sur le benzène monochloré, en présence de chlorure d'aluminium. Il lui attribua la formule de la dichlorobenzophénone 4. 4′ pour deux raisons. D'abord parce que dans les synthèses, selon Friedel et Crafts, c'est toujours l'atome d'hydrogène à la place para du benzène chloré, qui est remplacé. Il fut prouvé selon Dittrich

[1]) Ann. de Liebig **264**, p. 175.

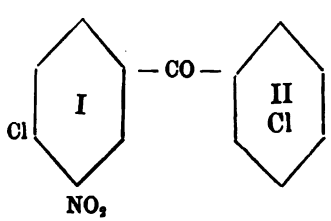
Digitized by Google

parce que l'oxime qui en fut préparé, après une transposition intramoléculaire selon Beckmann suivie d'un dédoublement, fournit l'acide parachlorobenzoïque et la p. chloraniline. Pourtant ce n'est pas une preuve rigoureuse parce qu'on admet encore tacitement que, dans la transposition intramoléculaire selon Beckmann, le noyau benzénique se lie à l'atome d'azote avec le même atome de carbone avec lequel il était lié auparavant au carbone; ce qu'on n'a pas le droit d'admettre sans preuve, aussi peu que dans la formation de l'acide benzilique.

Or il n'y a que deux méthodes connues pour déterminer la constitution des dérivés de la benzophénone. L'une est la transposition moléculaire de Beckmann, l'autre le dédoublement en benzène et acide benzoïque (ou leurs dérivés) après addition d'eau par l'action des acides minéraux forts, ou la fusion avec de la potasse

$$C_6H_5 . CO . C_6H_5 + H_2O = C_6H_5 . COOH + C_6H_6$$

Il est clair que cette méthode ne pouvait me servir, car le dédoublement en acide chlorobenzoïque et benzène chloré ne nous apprendrait pas la place que le chlore aurait occupé dans la seconde moitié de la molécule qui fournit le benzène chloré. Il fallait donc chercher une autre voie. J'ai fourni la preuve de la façon suivante: Avec le chlorure de 4. chloro 3. nitro benzoyle, le benzène monochloré et le chlorure d'aluminium j'ai préparé une benzophénone dichloronitrée ayant la constitution suivante



La place du chlore dans le noyau II reste indécise.

En premier lieu j'ai démontré que dans ce corps les

Digitized by Google

deux atomes de chlore occupent les mêmes positions que dans la dichloronitrobenzophénone obtenue avec l'acide dichlorobenzilique, et cela de deux manières.

1°. Par nitration de la dichloronitrobenzophénone, j'obtins la même dichlorodinitrobenzophénone qu'avec la dichloro benzophénone.

2°. Par réduction de la dichloronitrobenzophénone en dichloraminobenzophénone et remplacement du groupe AzH_2 par H, j'obtins une dichlorobenzophénone identique à celle qui est produite par l'oxydation de l'acide dichlorobenzilique.

J'ai déterminé ensuite la place du chlore de la manière suivante. La dichloraminobenzophénone fut oxydée par le permanganate de potassium, dans la supposition que le noyau contenant le groupe AzH_2 serait oxydé tandis que l'autre (c. à d. celui qui contient le chlore dont la place doit être déterminée) resterait intact. J'obtins en effet l'acide p. chlorobenzoïque. Il en résulte d'abord que le noyau contenant le groupe AzH_2 est oxydé, parce qu'autrement un acide chloraminobenzoïque (ou du quinone chloré) se serait formé. On pourrait objecter qu'en 1854 Gerland [1]) a démontré que l'acide m. aminobenzoïque, par l'oxydation avec le permanganate, fournit l'acide benzoïque; ceci pourrait se produire aussi ici. Cependant on voit ordinairement que le noyau contenant un groupe AzH_2 et ayant la place para libre, est le point d'attaque de l'oxydation. Une autre raison, pour admettre que c'est en effet le noyau contenant le groupe AzH_2 qui a été oxydé, c'est que la dichlorobenzophénone n'est pas oxydée par le permanganate; c'est donc le groupe AzH_2 qui rend le corps oxydable, et il est donc bien vraisemblable que l'oxydation commence avec le noyau qui contient ce groupe. Du reste je me suis convaincu par une expérience que l'acide 4 chloro 3 aminobenzoïque ne

[1]) Ann. de Liebig. 91, p. 196.

Digitized by Google

fournit pas d'acide p-chlorobenzoïque par l'oxydation avec le permanganate mais est totalement détruit.

Du fait que l'oxydation de la dichloraminobenzophénone fournit l'acide p. chlorobenzoïque, il résulte en second lieu que l'atome de chlore du noyau II se trouve en position para. Les deux atomes de chlore occupent donc les places para et alors ceux de la dichlorobenzophénone, obtenue dans l'oxydation de l'acide dichlorobenzilique, et par conséquent aussi ceux de cet acide lui-même, occupent les mêmes places. On peut en tirer les conclusions suivantes:

Quand le 4. 4' *dichlorobenzile se transforme en acide dichlorobenzilique, le noyau II se lie au groupe CO*(1) *avec le même atome de carbone par lequel il était lié au groupe CO*(2).

Pour expliquer la formation des α oxy-acides on ne peut admettre des réactions intermédiaires comme celles qui ont été présentées p. 9, *mais, pour le moment du moins, il faudra admettre une migration directe du noyau.*

Ainsi que je l'ai déjà dit toutes les dicétones aromatiques α se transforment par ébullition avec un alcali en α oxy-acides. Cette transformation cependant n'est pas limitée à cette classe de dicétones, mais elle se trouve dans tous les corps de la forme R.CO.CO.R' dans lesquels R et R' sont: deux groupes aromatiques (égaux ou inégaux), deux atomes d'hydrogène, un atome d'hydrogène et un groupe aromatique, et enfin quand elles se trouvent dans un cycle, pourvu que ce cycle contienne six atomes de carbone.

Pourtant lorsque R et R' sont un atome d'hydrogène et un alkyle ou deux alkyles, ou un alkyle et un groupe

---

[1]) Von Pechmann (Ber. 20, p. 2543) suppose que le méthyleglyoxal se transformerait par les alcalis en acides lactique, supposition sans preuve à l'appui.

Digitized by Google

aromatique la formation de l'oxy-acide α n'a pas lieu. La cause en réside, à ce qu'il semble, dans la facilité avec laquelle ces derniers corps, sous l'influence des alcalis, subissent une autre réaction, à savoir une condensation. Si, dans les circonstances où les expérimentateurs ont travaillé, cette réaction (la condensation) se passe plus facilement que celle de la production de l'oxy-acide, elle aura lieu principalement quoique la production de l'α oxy-acide à côté, même à un degré très faible, pourrait avoir lieu simultanément. A ma connaissance aucun exemple n'en a été constaté, quoique la marche de quelques réactions l'indique. Il ne faut pas perdre de vue qu'ordinairement on n'a cherché que le produit de la condensation sans se soucier des produits accessoires.

Cette considération est fortifiée par les recherches de Franck [1]) concernant l'action des alcalis sur les aldéhydes primaires. Une différence caractéristique semblait exister entre les aldéhydes primaires contenant un cycle et celles avec un groupe alkyle. Les premières forment l'alcool et l'acide, les dernières des produits de condensation [2]). Or M. Franck a démontré que ce n'était pas le groupement cyclique comme tel qui en est la cause mais bien l'absence d'hydrogène à l'atome de carbone lié directement au groupe CO; toutes les aldéhydes aliphatiques examinées jusqu'ici contiennent de l'hydrogène à cet atome de carbone et par là subissent la condensation, mais si on l'enlève les aldéhydes primaires aliphatiques se comportent comme les cycliques, c'est à dire donnent l'acide et l'alcool.

Si on applique ce résultat aux dicétones α on peut s'attendre à ce que les α dicétones aliphatiques, dans lesquelles les atomes de carbones liés aux groupes CO ne contiennent pas d'hydrogène, se comportent comme les aromatiques c'est à dire donneront l'oxy-acide α.

---

[1]) Monathefte 21, p. 1122.

[2]) Une exception est peut-être indiquée. Ber. 34, p. 1807.

Digitized by Google

Néanmoins il y a une grande différence entre les deux réactions. Dans l'action des alcalis sur les aldéhydes primaires, indifféremment des groupes qui se trouvent à CO (pourvu que l'atome de carbone α ne soit pas lié à de l'hydrogène) c'est toujours un atome d'hydrogène (celui du groupe aldéhydique primaire) qui subit la transposition; dans la réaction des dicétones α c'est le groupe lié à CO qui change de place et il ne sera plus indifférent si ce groupe est grand ou petit et plus ou moins positif. La possibilité existe donc que chez les α dicétones aliphatiques de la forme donnée ci dessus, la production de l'oxy-acide α n'ait pas lieu. En général un groupe aromatique subit plus facilement la transposition qu'un groupe aliphatique, ainsi qu'il paraît dans la transposition de l'hydrobenzoïne

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!COH - COH\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \quad \text{en} \quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C - C\!<\!\!\begin{matrix} O \\ CH_3 \end{matrix}$$

où le groupe C_6H_5 a changé de place et non CH_3.

Dans cet ordre d'idées il vaudrait la peine d'examiner si la production d'oxy-acides par les α dicétones aromatiques serait entravée par l'introduction de grands groupes positifs ou par la substitution des deux atomes d'hydrogène en position ortho. Cet examen sera poursuivi.

Dans le cours de ces recherches j'ai constaté encore deux faits particuliers sur lesquels je vais fixer l'attention en passant.

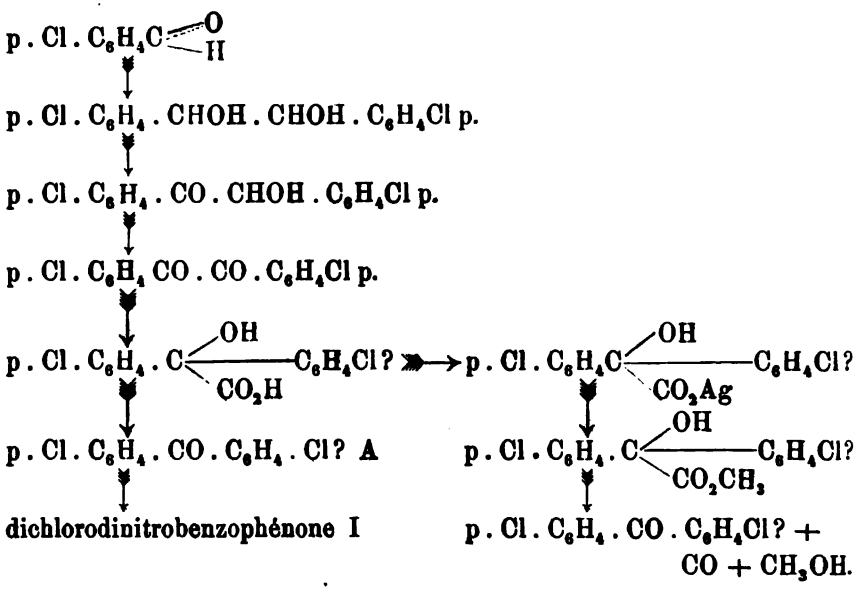
Le premier c'est que le sel argentique de l'acide 4. 4. dichlorobenzilique, tant soit peu insoluble dans l'eau, l'alcool et l'ammoniaque faible et se séparant de ces liquides à l'état colloïdal, se cristallise fort bien par le benzène duquel il se sépare en fines aiguilles, parfaitement incolores, contenant une molécule de benzène de cristallisation.

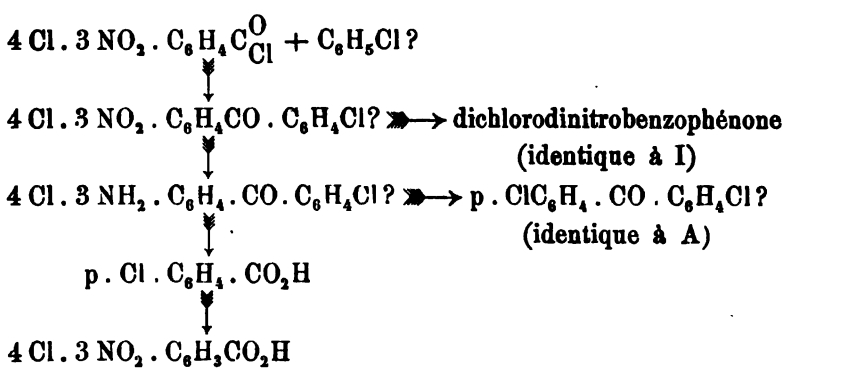
Le second c'est la décomposition de l'éther méthylique

Digitized by Google

de l'acide 4. 4' dichlorobenzilique en 4. 4' dichlorobenzophénone, oxyde de carbone et alcool méthylique, réaction dont je ne connais aucun autre exemple. J'espère revenir plustard sur ces deux faits.

La table intercalée donne le schéma de mes expériences.





Digitized by Google

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

4. 4' *Dichlorohydrobenzoïne.*

Le point de départ fut la p. chlorobenzaldéhyde obtenue en chlorurant le p. chlorotoluène et saponifiant le p. chlorobenzylidène formé par l'acide sulfurique fumant [1]). Par la réduction et la combinaison de deux molécules la dichlorohydrobenzoïne doit se produire. Cette réaction se passe très bien avec la benzaldéhyde elle-même. Quant aux benzaldéhydes chlorées on ne l'a essayé qu'avec l'orthochlorobenzaldéhyde, mais avec un résultat complètement négatif [2]). Bloch qui l'a essayé, ne put ni isoler la dichlorohydrobenzoïne, ni obtenir le dichlorobenzile par l'oxydation du produit de la réaction avec l'acide azotique.

D'abord la réaction avec la p. chlorobenzaldéhyde ne réussit pas à souhait.

J'ai surtout suivi le précepte donné par Zinin pour l'hydrobenzoïne [3]) 20 gr. de p. chlorobenzaldéhyde furent dissous en 24 gr. d'alcool de 85 %; à cette solution on ajouta 6 gr. de zinc puis peu à peu (dans le cours de quelques journées) 30 gr. d'un alcool de 85 % saturé de gaz chlorhydrique. Pour tenir le tout en dissolution on y ajouta la quantité nécessaire d'éther. La réduction terminée on ajouta de l'eau qui sépara une couche éthérée qu'on lava à l'eau. Après évaporation de l'éther on obtint une masse glutineuse qui ne se prit pas en cristaux même après plusieurs semaines. Après nombre d'efforts infructueux la méthode suivante fournit le résultat désiré. La masse glutineuse fut dissoute dans le benzène puis on y ajouta de l'essence de pétrole jusqu'à ce que le liquide commençât à se troubler et on le

---

[1]) Erdmann. Ann. de Liebig 272, p. 151.
[2]) Bloch. Thèse. Zürich 1896.
[3]) Erdmann. Ann. de Liebig 123, p. 125.

Digitized by Google

versa dans un vase de haute forme où on le laissa en repos. Après quelque temps la cristallisation commença tandis qu'une masse glutineuse se sépara à la partie supérieure du vase; la liqueur mère fut enlevée dès que la masse glutineuse commença à se déposer aussi sur les cristaux. Après quelques recristallisations dans le benzène la dichlorhydrobenzoïne formait de petites aiguilles parfaitement incolores; se fondant à 151°. Le benzène restant en fournit encore par l'addition d'essence de pétrole.

La méthode de réduction suivante est plus simple. La p. chlorobenzaldéhyde est dissoute dans un poids égal d'alcool de 95 %, on y ajoute le zinc dans la proportion indiquée ci-dessus et puis de temps en temps une quantité d'acide chlorhydrique fort telle qu'on ne peut pas ou presque pas observer de dégagement de gas. Pendant la réduction on ajoute assez d'éther pour maintenir le tout en dissolution et quand celle-ci est terminée de l'eau; puis on distille l'éther, l'alcool et l'aldéhyde non attaquée. Le résidu brun, glutineux est dissout dans le benzène, lavé à l'eau et puis avec une lessive de soude caustique pour enlever l'acide p. chlorobenzoïque (s'il s'en était formé par oxydation de l'aldéhyde à l'air) ensuite avec de l'eau et enfin additionné d'essence de pétrole et traité comme il a été déjà indiqué. Le rendement variait en quelques expériences de 16– 24 %.

Le rendement n'étant pas brillant j'ai essayé encore deux autres méthodes de réduction mais avec un résultat encore plus mauvais. Dans la réduction par l'amalgame de sodium la réaction semblait échouer principalement parce que l'aldéhyde est transformée par l'alcali en alcool et en acide. Dans le traitement avec l'acide acétique et le zinc il n'y avait presque pas d'action et l'aldéhyde fut transformée pour la majeure partie en acide, peut être par l'oxygène de l'air, quoique l'aldéhyde ne s'oxyde que très lentement à l'air.

Résultat de l'analyse:

0.2175 gr. donnèrent 0.4719 CO_2 et 0.0861 H_2O.
0.1850 „ „ 0.1876 AgCl.

Digitized by Google

Trouvé: C 59.17, H 4.39, Cl 25.08.
Calculé p. $C_{14}H_{12}O_2Cl_2$: „ 59.36, „ 4.22, „ 25.09.
Poids moléculaire: 0.8605 gr. en 16.74 gr. de benzène. Elév. du pt. d'ébul. 0°.48.
Trouvé: 276; Calculé: 283.

---

4. 4′ *Dichlorobenzile.*

La 4. 4′ dichlorhydrobenzoïne donne par oxydation avec de l'acide azotique dilué (1 p. de l'acide de 1.38 p. s. sur 1 p. d'eau) le benzile correspondant. Le produit fut bouilli avec une solution de carbonate de sodium (pour enlever l'acide p. chlorobenzoïque formé) puis séché et cristallisé dans le benzène. Il cristallise en de longues aiguilles d'un jaune intense (comme α dicétone), au pt. de fus. de 200°.

D'accord avec les résultats obtenus avec l'hydrobenzoïne, la dichlorhydrobenzoïne est oxydée par le permanganate de potassium en se dédoublant et fournit l'acide p. chlorobenzoïque et la p. chlorobenzaldéhyde. Le 4. 4′ dichlorobenzile n'est pas ou presque pas attaqué par le permanganate.

Dans l'alcool froid il est tant soit peu insoluble, très peu soluble dans l'alcool chaud et l'éther. Il se cristallise très bien non seulement par le benzène mais aussi par l'acide acétique glacial.

Résultat de l'analyse:

0.2374 gr. donnèrent 0.5227 CO_2 et 0.0632 H_2O.
0.2388 „ „ 0.2466 AgCl.
Trouvé: C 60.04; H 2.96; Cl 25.54.
Calculé pour $C_{14}H_8O_2Cl_2$: „ 60.21; „ 2.87; „ 25.44.
Poids moléculaire: 0.5157 gr. en 17.77 gr. de benzène. Elév. du pt. d'ébul. 0°.28.
Trouvé: 277; calculé: 279.

Comme produit intermédiaire dans l'oxydation de la 4. 4′ dichlorhydrobenzoïne on peut attendre la 4. 4′ dichlorobenzoïne. Si l'on fait cesser trop tôt l'oxydation on trouve

Digitized by Google

ensemble le dichlorobenzile, la dichlorhydrobenzoïne (la masse principale) et en quantité très faible une substance qui est très probablement la dichlorobenzoïne. J'ai séparé ces trois corps de la façon suivante. Le produit de la réaction fut lavé à la trompe puis extrait par l'alcool froid; le dichlorobenzile restait non dissous et fut reconnu, après cristallisation dans le benzène, à sa forme et son pt. de fus. La solution alcoolique contenant la dichlorhydrobenzoïne et la dichlorobenzoïne fut chauffée avec une solution alcaline d'hydroxylamine; la dichlorobenzoïne se transforma en sel potassique de l'oxime soluble dans l'eau. Après une ébullition d'environ deux heures on ajouta de l'eau et distilla l'alcool. On filtra après refroidissement et obtint ainsi la dichlorhydrobenzoïne, qui fut reconnue comme telle après cristallisation dans le benzène. Le liquide additionné d'acide chlorhydrique déposa l'oxime qui fut décomposée par ébullition avec l'acide chlorhydrique faible. Le produit ne se dissolvait plus dans les alcalis et se laissa cristalliser plutôt mal que bien par l'acide acétique dilué. La quantité en étant trop minime pour contrôler sa pureté je n'en indiquerai pas les propriétés. Non seulement par le mode de formation, mais aussi par sa conduite avec le dichlorobenzile [1]) il est très vraisemblable que c'est la dichlorobenzoïne. Si l'on chauffe le dichlorobenzile avec une forte solution alcoolique de potasse on obtient immédiatement après l'addition de la dichlorobenzoïne présumée une coloration bleu-violet disparaissant en agitant à l'air.

Ainsi qu'il a été dit la majeure partie du produit de la réduction, après la séparation de la 4. 4′ dichlorhydrobenzoïne, formait une masse glutineuse, résineuse qui pouvait contenir encore beaucoup de dichlorhydrobenzoïne, peut être aussi l'isomère et des produits de condensation. Dans ce cas elle devait fournir, par l'oxydation avec l'acide azotique, du

---

[1]) Comparez Bamberger, Ber. 32, p. 1809. Sur la prétendue réaction du benzile.

Digitized by Google

4. 4' dichlorobenzile, ce qui en effet eut lieu. Cependant l'oxydation offrit au commencement quelques difficultés. Lorsqu'on chauffait la masse avec de l'acide azotique faible elle devenait, après quelque temps, de liquide, solide, en formant des grumeaux qu'il fallait pulvériser de temps en temps pour continuer l'oxydation, ce qui n'était pas facile. Pourtant une oxydation très facile et régulière fut obtenue en dissolvant la masse résineuse dans l'acide acétique auquel on ajouta peu à peu de l'acide azotique dilué [1]) en chauffant. Après quelque temps une masse jaune se sépare et on continue à chauffer jusqu'à ce que par l'addition d'acide azotique il ne se dégage plus de quantité appréciable de vapeurs nitreuses. Après le refroidissement on filtre à la trompe, on lave avec de l'eau et avec un alcali (pour dissoudre l'acide p. chlorobenzoïque qui s'est formé en assez grande quantité) ensuite avec de l'eau et de l'alcool, puis on le sèche à 100° et on le cristallise dans le benzène.

Si l'on veut seulement préparer le dichlorobenzile on peut directement dissoudre le produit brut de la réduction de la p. chlorobenzaldéhyde (sans en séparer une partie de la dichlorhydrobenzoïne) dans l'acide acétique, et l'oxyder de la façon décrite; alors le rendement est de 68 %.

Acide dichlorobenzilique 4. 4'.

La transformation du benzile en acide benzilique a été effectuée de différentes manières, dont les trois principales sont: la fusion avec la potasse caustique, et l'ébullition avec une solution aqueuse ou alcoolique de potasse. Il me sem-

---

[1]) Il est nécessaire, surtout au commencement, d'employer un acide azotique très dilué (p. e. 1 sur 10) et de l'ajouter par petites quantités à la fois, afin d'éviter une trop violente réaction et la production de produits accessoires (probablement des corps nitrés).

Digitized by Google

blait moins indiqué de fondre avec la potasse un dérivé halogéné du benzène.

Klimont [1]) qui a fait cette opération avec le m. m' dichlorobenzile obtint un rendement plus faible que par l'ébullition avec une solution aqueuse, il ne mentionne pas le montant du rendement.

J'ai essayé d'abord la transformation par l'ébullition avec une solution aqueuse, mais après quelques heures aucune action ne s'était produite. J'ai mieux réussi avec une solution alcoolique; 1 p. de KOH fut dissoute en 25 c. c. d'un alcool de 95 % auquel on ajouta 1 p. du dichlorobenzile et chauffée dans un appareil à reflux. Peu à peu le dichlorobenzile se dissout, le liquide se colore en bleu violet foncé, puis la coloration s'affaiblit et lorsque le liquide ne présente plus qu'une faible coloration on cesse l'ébullition, on ajoute de l'eau, on évapore l'alcool et on filtre d'un résidu minime. Par l'addition d'un acide il se sépare un liquide qui après quelque temps se dépose au fond du vase sous forme d'une masse brune, glutineuse qui ne se laissait pas solidifier. J'ai essayé de la purifier en passant par le sel d'argent. C'est pourquoi je l'ai dissoute dans l'ammoniaque aqueuse; cette solution fut bouillie pour chasser l'excès d'ammoniaque puis filtrée et précipitée par une solution d'azotate d'argent. Si l'on opère à froid le précipité est très colloïdal; il vaut donc mieux d'opérer à chaud, le sel d'argent est alors moins colloïdal quoiqu'il retienne encore beaucoup d'eau. Le sel est à peu près insoluble dans l'eau, l'alcool et l'ammoniaque faible; le peu qui s'en dissout à chaud se dépose par le refroidissement à l'état colloïdal et devient plus tard résineux, il ne se laisse donc pas purifier de cette façon. Après quelques essais je trouvai dans le benzène un excellent dissolvant; à froid il n'en dissout presque rien, à chaud j'estime grossièrement que 100 c. c. en dissolvent un gramme. Il cristallise alors en de fines aiguilles parfai-

[1]) Thèse Heidelberg 1891.

Digitized by Google

tement incolores, contenant une molécule de benzène de cristallisation [1]).

Résultat de l'analyse:

0.3881 gr. donnèrent 0.7074 CO_2 et 0.1166 H_2O.
0.5045 „ „ 0.1130 Ag (par chauffage dans un creuset).
: C 49.48; H 3.33; Ag 22.39.
Calculé p. $(Cl.C_6H_4)_2COH.CO_2AgC_6H_6$: „ 49.79; „ 3.11; „ 22.39.

Si l'acide dichlorobenzilique est libéré de son sel argentique il se sépare de nouveau comme une masse glutineuse mais cette fois incolore qui après quelques jours se solidifie. Il est difficile de l'obtenir en beaux cristaux puisque de presque tous les dissolvants il se dépose d'abord à l'état liquide et se solidifie plus tard. Enfin j'ai réussi de le recristalliser dans l'essence de pétrole du pt. d'éb. 65°—90° dans lequel il est peu soluble; surtout quand on y ajoute quelques cristaux il se cristallise en de fines aiguilles, dont le pt. de f. est à 101°3/4. Le rendement est de 69 %. L'acide pur a conservé la propriété de se cristalliser difficilement; fondu il reste plusieurs jours dans un état glutineux. Comme l'acide benzilique l'acide dichlorobenzilique se dissout dans l'acide sulfurique avec une belle coloration rouge.

Résultat de l'analyse:

0.2590 gr. donnèrent 0 5340 CO_2 et 0.0747 H_2O.
0.2182 „ „ 0.2114 AgCl.
Trouvé: C 56.34; H 3.20; Cl 23.96.
Calculé pour $C_{14}H_{10}O_3Cl_2$: „ 56.56; „ 3.36; „ 23.90.

---

4. 4 *Dichlorobenzilate méthylique.*

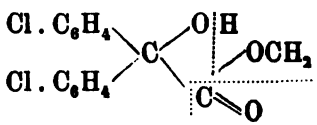
L'éther méthylique fut préparé en chauffant entre 70° et 80°, dans un flacon à pression, le sel argentique, l'iodure méthylique et du benzène. Après un couple d'heures la

[1]) Un dosage direct du benzène échoua parce que le sel d'argent en le chauffant se décomposa en même temps.

Digitized by Google

réaction était terminée et l'iodure d'argent s'était déposé au fond. La solution benzénique fut filtrée et laissait par l'évaporation une masse glutineuse à peu près incolore, qui par un séjour de plusieurs semaines dans l'exsiccateur ne se solidifia pas et ne se laissait cristalliser par aucun dissolvant. J'ai essayé alors de le distiller, à la pression ordinaire il se décomposa; dans le vide il distilla sans décomposition mais ne se solidifia pas. Cependant à la longue il s'était solidifié et alors je pus le recristalliser par l'essence de pétrole en y ajoutant un cristal; je l'ai obtenu alors en de longues et fines aiguilles blanches du pt. de fus. 60°.

Ainsi que je l'ai déjà dit l'éther se décompose par l'échauffement; il se dédouble principalement en 4. 4′ dichlorobenzophénone, oxyde de carbone et alcool méthylique ainsi:



La décomposition est déjà très sensible à 270° quoique lente.

La dichlorobenzophénone fut reconnue à son pt. de fus. et sa forme; l'oxyde de carbone fut recueilli sur l'eau et reconnu à la flamme bleue avec laquelle il brûlait. L'alcool méthylique n'a pas été isolé, mais sa présense a été rendue très probable par la réaction de Mulliken et Scudder [1]).

Résultat de l'analyse:

0.3470 gr. donnèrent 0.7332 CO_2 et 0.1107 H_2O
0.3100 „ „ 0.2874 AgCl.
Trouvé: C 57.62; H 3.54; Cl 22.50.
Calculé pour $C_{15}H_{12}O_2Cl_2$: „ 57.87; „ 3.85; „ 22.50.

---

4. 4′ *Dichlorobenzophénone.*

L'acide 4. 4′ dichlorobenzilique est oxydé très facilement par l'acide chromique en solution acétique en produisant la

[1]) Amer. ch. J. 21, 266.

Digitized by Google

dichlorobenzophénone. Après cristallisation dans l'alcool elle a le pt. de fus. de 147°3/4. Dittrich [1]) qui l'a préparée par le chlorure de p. chlorobenzoyle, le benzène chloré et le chlorure d'aluminium donne comme pt. de fus. 144°—145°. Je l'ai préparée de la même façon afin de pouvoir la comparer à mon produit et les deux se sont déclarées identiques.

J'ai un peu changé sa méthode de préparation et réussi à obtenir un meilleur rendement. J'ai mis ensemble 25 gr. du chlorure de p-chlorobenzoyle avec 20 gr. de chlorure d'aluminium dans du sulfure de carbone et chauffé très peu au-dessus du pt. d'éb. du sulfure. Après quelques heures il s'était déposé une masse cristallisée incolore contre la paroi du vase (probablement la combinaison du chlorure d'acide avec celui de l'aluminium). Puis j'ai ajouté 20 gr. de benzène monochloré et chauffé durant un jour et demi c. à d. jusqu'à ce que le dégagement de gaz chlorhydrique eût cessé. Enfin j'ai ajouté de l'eau et opéré de la façon ordinaire. La purification du produit fut obtenue d'une manière beaucoup plus simple que la cristallisation en le distillant, ce qui a lieu sous 757 m. m. à 353°. Le rendement calculé sur le chlorure acide était de 75—80 %; Dittrich n'obtint que 36 %.

---

4. 4' *Dichloro-* 3 *nitrobenzophénone.*

20 gr. de chlorure de 4 chloro 3 nitrobenzoyle furent dissous dans le sulfure de carbone, 20 gr. de chlorure d'aluminium y furent ajoutés puis chauffés durant quelques heures dans un bain-marie en verre, avec l'accès de la lumière, un peu au-dessus du pt. d'éb. du sulfure; puis 20 gr. de benzène monochloré furent ajoutés et chauffé durant 1 à 2 jours jusqu'à ce que le dégagement de gas chlorhydrique cessât. Après le refroidissement on déverse

---

[1]) Ann. de Liebig, **264**, p. 175.

Digitized by Google

la couche surnageante du dépôt solide qu'on lave avec du sulfure de carbone et auquel on ajoute lentement de l'eau. Lorsque la réaction est terminée on verse le tout dans une capsule et on chauffe au bain-mairie pour chasser le sulfure de carbone et le benzène chloré. Aprés le refroidissement on trouve au fond de la capsule le gateau solide de la dichloronitrobenzophénone, qu'on sèche entre du papier buvard, qu'on pulvérise et qu'on lave à l'éther jusqu'à ce que celui-ci reste incolore. La benzophénone est alors à peu près incolore; on la recristallise dans l'alcool si nécessaire en ajoutant un peu de noir animal. D'une solution pas trop forte elle se cristallise en aiguilles à peu près incolores. Le pt. de f. est à 87°. Le rendement est de 77 %.

Résultat de l'analyse:

0.2340 gr. donnèrent 0.4514 CO_2 et 0.0509 H_2O.
0.3117 „ „ 0.2984 AgCl.
0.2634 „ „ 11 c. c. d'Az à 20° et 769.8 m. m.
Trouvé: C 52.61; H 2.41; Cl 23.67; Az 4.84.
Calculé pour $C_{13}H_7O_3AzCl_2$: „ 52.69; „ 2.36; „ 23.98; „ 4.72.

Nitration de la 4. 4' dichlorobenzophénone et de la 4. 4' dichloro 3 nitrobenzophénone.

On obtient la même dichlorodinitrobenzophénone [1]) en nitrant la dichloro- ou la dichloronitrobenzophénone. La nitration eut lieu en ajoutant lentement la benzophénone à la quantité quintuple d'acide azotique réel refroidi à 0°. Lorsque la solution fut versée dans l'eau le produit se sépara; après un lavage à l'eau il fut cristallisé par le benzène et l'essence de pétrole. Son pt. de f. est à 132°.5.

---

[1]) J'espère pouvoir communiquer la constitution de ce corps dans un troisième mémoire sur les transpositions atomiques intramoléculaires.

Digitized by Google

Résultat de l'analyse:

0.2477 gr. donnèrent 0.4134 gr. CO_2 et 0.0402 H_2O.
0.3399 „ „ 0.2864 AgCl.
0.2713 „ „ 20.1 c. c. d'Az à 22° et 766 m. m.
Trouvé: C 45.52; H 1.80; Az 8.49; Cl 20.83
Calculé p. $C_{13}H_6H_5Az_2Cl_2$: „ 45.74; „ 1.76; „ 8.21; „ 20.82.

C'est donc le dérivé dinitré auquel on s'attendait.

---

4. 4 *Dichloro- 3 aminobenzophénone.*

La réduction de la 4. 4 dichloro- 3 nitrobenzophénone en dérivé correspondant amidé se fait facilement par le chlorure d'étain. La quantité calculée d'étain est dissoute dans l'acide chlorhydrique, puis on y ajoute de l'acide chlorhydrique et une solution alcoolique chaude de la dichloronitrobenzophénone. Après quelque temps une réaction assez violente se déclare, et la réduction est tant soit peu terminée; néanmoins on chauffe encore à peu près deux heures et par le refroidissement l'amine cristallise en aiguilles jaunes. On la purifie en la lavant à l'eau et en la recristallisant dans l'alcool avec un peu de noir animal. Le pt. de fus. est à 140°.5. Le rendement est de 79 %.

Il est remarquable que cette combinaison soit colorée en jaune (l'inverse de la combinaison nitrée correspondante qui est incolore). Par aucun moyen je n'ai pu éloigner la couleur, pas même par une distillation sous 11 m.m. (280°). Il paraît donc que la couleur jaune lui soit propre.

La dichloraminobenzophénone ne se dissout pas dans les acides dilués.

Résultat de l'analyse:

0.2885 gr. donnèrent 0.6189 CO_2 et 0.0920 H_2O.
0.3034 „ „ 0.3300 AgCl.
0.3615 „ „ 17.4 c. c. d'Az à 24° et 766.2 m. m.
Trouvé: C 58.56; H 3.55; Az 5.43; Cl 26.89.
Calculé p. $C_{13}H_9OAzCl_2$: „ 58.65; „ 3.38; „ 5.26; „ 26.69.

Digitized by Google

Oxydation de la 4. 4′ dichloro 3 aminobenzophénone.

5 gr. de la 4. 4′ dichloro 3 aminobenzophénone furent chauffés avec une solution de 34 gr. de permanganate de potassium; après huit jours la solution s'était décolorée.

Elle fut filtrée et l'acide libéré par l'acide chlorhydrique. Après recristallisation dans l'alcool faible l'acide se fondait à 236° le pt. de fus. de l'acide p. chlorobenzoïque. Pour mettre hors de doute que c'était bien cet acide je l'ai nitré à 0° avec l'acide azotique réel. L'acide nitré se fondait à 181°.5 le pt. de fus. de l'acide 4. chloro 3 nitrobenzoïque [1]).

La quantité obtenue de l'acide p. chlorobenzoïque était de 1.7 gr. Il paraît cependant que dans le bioxyde de manganèse se trouvait encore de la dichloraminobenzophénone non oxydée, ou incomplètement.

Remplacement de AzH_2 par H dans la 4. 4′ dichloro-3 aminobenzophénone.

J'ai effectué le remplacement du groupe amidogène par l'hydrogène de la façon suivante.

5 gr. de dichloraminobenzophénone sont triturés avec de l'acide chlorhydrique fort, on y ajoute quelques morceaux de glace, puis lentement une solution de 1.6 gr. de nitrite de sodium en 40 gr. d'eau. La solution est alors filtrée de la benzophénone non attaquée et versée dans une solution d'un excès de potasse caustique auquel on ajoute de la glace. Cette solution est de nouveau filtrée puis versée dans une solution alcaline d'étain obtenue en dissolvant 4 gr. d'étain dans de l'acide chlorhydrique puis en y ajoutant autant de potasse caustique jusqu'à ce que tout soit dissout. Immédiatement un dégagement de gaz commence, après

[1]) Ce Rec. 19, (1900) p. 55.

Digitized by Google

avoir chauffé doucement pendant deux heures on ajoute de l'eau et l'on filtre. Le précipité brun est recristallisé dans l'alcool à l'aide de noir animal; le produit cristallisé est la 4. 4′ dichlorobenzophénone, reconnaissable à son pt. de fus. $147^{\circ}{}^{3}/_{4}$ et en a l'apparence extérieure. Le rendement était très faible.

De l'eau-mère alcaline une combinaison brune se sépara par l'addition d'un acide; je ne l'ai pas examinée plus amplement.

Laboratoire de chimie organique
de l'Université de Leide.

Digitized by Google

30

Sur les transpositions atomiques intramoléculaires (Deuxième Mémoire),

PAR *M.* P. J. MONTAGNE.

Transposition atomique intramoléculaire chez les α glycols aromatiques.

Introduction.

Dans le précédent mémoire sur les transpositions atomiques intramoléculaires [1]) j'ai démontré que dans le passage du 4. 4′ dichlorobenzile en acide dichlorobenzilique la position relative des atomes de chlore est restée la même et par conséquent que le noyau transplanté est lié après la transformation par le même atome de carbone par lequel il était lié auparavant.

J'ai tâché maintenant de résoudre la même question pour la transformation des α glycols aromatiques en dérivés de l'aldéhyde acétique par chauffage avec des acides dilués. La solution de cette question avait de l'intérêt à plusieurs égards. Pour la transformation des dicétones α en oxy-acides j'ai déjà indiqué la relation avec la possibilité d'admettre certains produits ou réactions intermédiaires et démontré que ceux auxquels on pouvait s'attendre n'étaient pas possibles; d'accord avec ce résultat on n'a jamais trouvé de

---

[1]) Ce Rec. XXI, p. 6.

Digitized by Google

produits intermédiaires dans la transformation du benzile et de ses dérivés en acides benziliques. Au contraire dans la transformation des α glycols en aldéhydes on a pu isoler des produits intermédiaires, auxquels on a attribué la formule des éthers internes $-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}-$ (ou la double $\begin{pmatrix} \overset{\vee}{C}-O-\overset{\vee}{C} \\ | \qquad\quad | \\ \underset{\wedge}{C}-O-\underset{\wedge}{C} \end{pmatrix}$[1]) sans que cette formule, à ce qu'il me semble, soit démontrée d'une façon telle qu'aucune autre ne soit possible.

La transformation des α glycols en aldéhydes (primaires ou secondaires) est un phénomène général, quels que soient les atomes ou groupes liés au groupement $\overset{|}{C}OH-\overset{|}{C}OH$ [2]). La manière dont la transformation a lieu, est néanmoins en relation intime avec la nature de ces atomes ou groupes. Ils peuvent être: des atomes d'hydrogène, des groupes

---

[1]) Ainsi pour la benzpinacone le produit intermédiaire est monomoléculaire $(C_6H_5)_2 . C-C(C_6H_5)_2$ (Klinger et Lonner, Ber. 29, p. 2158)

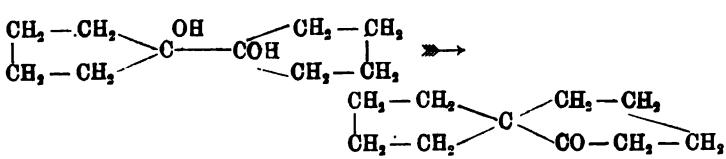
tandis que pour l'hydrobenzoïne il est bimoléculaire

$$\begin{array}{l} (C_6H_5)_2C-O-C(C_6H_5)_2 \\ \quad\quad | \qquad\quad | \\ (C_6H_5)_2C-O-C(C_6H_5)_2 \end{array}$$

(Auwers, Ber. 24, p. 1781).

La raison de cette différence dans l'un et l'autre cas n'est pas claire.

[2]) Même ils peuvent faire partie d'un cycle:



(Meiser, Ber. 32, p. 2049).

Digitized by Google

aliphatiques ou aromatiques. Ils peuvent se grouper deux à deux de trois manières [1]) autour du groupement $\overset{|}{\underset{|}{C}}OH-\overset{|}{\underset{|}{C}}OH$ à savoir:

1. atomes d'hydrogène et groupes aliphatiques (égaux ou inégaux).
2. atomes d'hydrogène et groupes aromatiques (égaux ou inégaux).
3. groupes aliphatiques et aromatiques (égaux ou inégaux).

Dans la transformation l'échange a lieu

dans le premier cas entre OH et H.
„ „ second „ „ OH „ un groupe aromatique.
„ „ troisième „ „ OH „ „ „ „

Les exemples suivants le confirment.

Ad. I. Le glycol isobutylénique se change en le chauffant avec de l'eau de 180°—200° en aldéhyde isobutyrique [2]).

$$(CH_3)_2 . COH . CH_2OH \rightarrow (CH_3)_2CH - C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}$$

Le glycol isopropyléthylénique se change par un traitement avec P_2O_5 ou $ZnCl_2$ en valéraldéhyde et méthylisopropylecétone [3]).

$$(CH_3)_2CH . CHOHCH_2OH \begin{matrix}\nearrow (CH_3)_2 - CH - CH_2 - C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}\\ \searrow (CH_3)_2CH - CO - CH_3\end{matrix}$$

Le glycol triméthyléthylénique se change par un traitement avec P_2O_5 [4]) ou l'acide sulfurique faible [5]) à 100° en méthylisopropylecétone.

---

[1]) Le cas que tous les trois sont liés au groupement $\overset{|}{\underset{|}{C}}OH-\overset{|}{\underset{|}{C}}OH$ p. e. $C_6H_5 . CHOH - CHOH - CH_3$ n'a pas encore été examiné. J'espère y revenir plus tard.

[2]) Nevole. Ber. 9, p. 448.

[3]) Flavitsky. Ber. 10, p. 2240.

[4]) l. c. p. 240.

[5]) Bauer. Ann. de Liebig, 115, p. 91; Jahresber. 1861. p. 661.

Digitized by Google

$$(CH_3)_2COH\,.\,CHOH\,.\,CH_3 \rightarrow (CH_3)_2CH\,.\,CO\,.\,CH_3$$

Ad. II. L'hydrobenzoïne se change par ébullition avec l'acide sulfurique faible en diphénylacétaldéhyde [1]).

$$C_6H_5\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,C_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2\,.\,CH\,.\,C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}$$

Ad. III. L'acétophénonepinacone se transforme en méthyldiphénylacétone par chauffage avec l'acide sulfurique faible [2])

$$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!COH\,.\,COH\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C-CO-CH_3$$

Il résulte de ces exemples que le groupe aromatique se transporte plus facilement que le groupe aliphatique et même qu'un atome d'hydrogène. Il y a encore une seconde différence entre les α glycols aromatiques et les autres c'est que chez eux seuls les produits intermédiaires ont été remarqués; peut-être y-a-t'il quelque rapport entre les deux phénomènes.

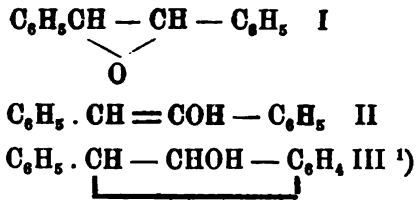
Ainsi que je l'ai déjà fait remarquer la structure du produit intermédiaire est loin d'être prouvée rigoureusement; au contraire — le fait que jamais la transformation du cycle $\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{C-C}$ en $C-C=O$ n'a été constatée tandis qu'elle aurait lieu ici, fait surgir des doutes sur la justesse de la constitution. La solution de la question que j'ai posée peut lever ces doutes. Car pour le produit intermédiaire il n'y a de possible que les trois formules suivantes puis qu'il n'y a que trois sortes d'atomes d'hydrogène avec lesquels le groupe OH puisse se combiner à savoir dans le cas le plus simple et général:

---

[1]) Breuer et Zincke. Ann. **198**, 182.

[2]) Ber. **11**, p. 1989.

Digitized by Google

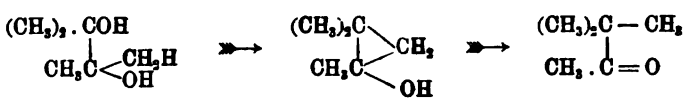


La seconde formule II peut être supprimée car elle n'est que la forme tautomère de la desoxybenzoïne; il ne reste donc que I et III. S'il peut être démontré qu'après la transformation le noyau qui a changé de place est lié par le même atome de carbone par lequel il était lié avant il faut encore supprimer III [2]) et il ne reste que I.

Il fallait donc en premier lieu résoudre la question si des atomes ou des groupes substituants, dans le noyau qui change de place, ont gardé ou non leur position relative après la transformation. Le dérivé de l'hydrobenzoïne qu'il fallait choisir devait (pour la même raison que chez le dérivé du benzile v. p. 10) suffire à la condition que l'atome ou groupe substituant occupe la place para. J'ai pris pour exemple la 4. 4′ dichlorhydrobenzoïne [3]). Si on la chauffe avec de l'acide sulfurique faible, elle se transforme en dichlorophénylacétaldéhyde.

---

[1]) Cette façon de représenter la transformation se joint à celle qu'a donnée dans le temps Erlenmeyer pour la formation de la pinacoline (Ber. 14, p. 322, Note)



Dans les derniers temps Zelinsky et Zelikow (Ber. 34, p. 325) admettent encore la même comme la plus probable ainsi que Nef (Ann. 318, p. 38) qui pour la benzopinacone aussi conclut à un produit intermédiaire dans le genre de la formule III. J'y reviendrai.

[2]) Le raisonnement est le même que dans le mémoire précédent.

[3]) Ce Rec. XXI, p. 17.

Digitized by Google

4

$$4.\ ClC_6H_4 . \underset{1}{C}HOH . \underset{2}{C}HOH . C_6H_4Cl\ (4) \longrightarrow 4\ Cl . C_6H_4 . CH(C_6H_4Cl) - C{H \atop O}\ (?)$$

Par l'oxydation avec l'acide chromique celle-ci fournit la 4. 4′ dichlorobenzophénone [1]) $4\ Cl . C_6H_4 . CO . C_6H_4Cl\ (1)$.

Dans ce corps l'atome de chlore dans le noyau qui a changé de place se trouve en position para; il occupe donc la même place dans la dichlorophénylacétaldéhyde. L'atome de chlore a donc la même position relative avant et après la transformation d'où découle en premier lieu:

Lorsque la 4. 4′ dichlorhydrobenzoïne se change en dichlorophénylacétaldéhyde le noyau qui a changé de place est lié par le même atome de carbone à C_1 avec lequel il était lié auparavant à C_2.

En second lieu il en résulte quelque chose concernant la constitution des produits intermédiaires dans la transformation des glycols aromatiques α en aldéhydes. Quand nous généralisons le résultat obtenu dans cet exemple alors le produit intermédiaire dans la transformation de l'hydrobenzoïne en aldéhyde ne peut avoir la formule III [2]); il ne reste donc que la formule I.

Ce résultat n'explique pas pourquoi le noyau benzénique change de place et non l'atome d'hydrogène, ni pourquoi

---

[1]) La preuve de la constitution est donnée ce Rec. XXI, p. 10.

[2]) Donc la façon de représenter la transformation de la benzopinacone que donne M. Nef (l. c. p. 38) est inadmissible. Elle se basait sur la supposition d'un produit intermédiaire à noyau cyclique triméthylénique dans le cas de la pinacone ordinaire Or puisqu'il est démontré que dans la transformation des α glycols aromatiques le groupe OH ne se combine pas avec un H du groupe C_6H_5, il est peu vraisemblable qu'une réaction analogue aurait lieu avec les α glycols aliphatiques. Quand donc M. Nef dit „*Hierdurch gewinnt die von* Couturier *zuerst aufgestellte Hypothese von der Bildung eines Trimethylenderivates als Zwischenproduct bei der Pinakonumlagerung ganz bedeutend an Wahrscheinlichkeit*" je crois avoir le droit de dire le contraire en me basant sur les résultats de mes expériences.

Digitized by Google

le groupe phényle se conduit tout autrement que le groupe méthyle. ERLENMEYER qui donne une explication analogue à celle de la transformation du benzile en acide benzilique, n'explique ni ne cite cette différence [1]). Il est impossible pour le moment d'indiquer la cause de cette conduite différente car le fait que l'un de ces groupes est positif l'autre négatif ne me semble pas suffire pour expliquer cette grande différence.

PARTIE EXPERIMENTALE.

La 4. 4′ dichlorhydrobenzoïne fut chauffée durant 36 heures de 150°—160° avec 15 fois son poids d'acide sulfurique de 35 % en tube clos. Elle formait alors une masse brune glutineuse qui fut dissoute dans le benzène et lavée à l'eau. Après l'évaporation du benzène le résidu encore glutineux fut dissout dans l'essence de pétrole bouillant et la solution filtrée, pour séparer une petite quantité de matière fortement colorée (peut-être principalement de la dichlorhydrobenzoïne non transformée, insoluble dans l'essence de pétrole). Lentement de grands cristaux limpides se déposèrent qui après recristallisation étaient parfaitement incolores. Le pt. de fus. (déterminé avec un thermomètre raccourci) est de 149°.

Résultat de l'analyse:

0.2749 gr. donnèrent 0.6856 CO_2 et 0.0959 H_2O
0.2059 „ „ 0.2240 AgCl.

Trouvé: C 63.05; H 3.95; Cl 26.91.
Calculé pour $C_{14}H_{10}O_2Cl_2$: „ 63.39; „ 3.77; „ 26.79.

Les eaux-mères déposèrent à la longue, à côté des grands et limpides cristaux de l'aldéhyde, de petits cristaux

---

[1]) Ann. de LIEBIG 316, p. 183.

Digitized by Google

jaunes, qu'on put séparer par triage sous la loupe. La quantité cependant en était trop petite pour un examen détaillé. C'est peut-être le produit intermédiaire et il est possible qu'en changeant les conditions de l'expérience on puisse l'obtenir en plus grande quantité. Comme il n'a pas d'intérêt pour la question que je voulais résoudre, et que le matérial me manquait, je ne m'en suis pas occupé pour le moment du moins.

La dichlorophénylacétaldéhyde fut oxydée en solution acétique par l'acide chromique. La réaction terminée, on ajouta de l'eau, lava le précipité à l'eau puis avec une lessive de soude (pour dissoudre l'acide p. chlorobenzoïque formé) et enfin encore à l'eau. Dissout dans l'alcool bouillant, par le refroidissement se déposèrent les plaques caractéristiques brillantes de la 4. 4′ dichlorobenzophénone se fondant à 147°.5.

Décembre 1901.

Laboratoire de chimie organique
de l'Université de Leide.

Digitized by Google

Sur le dosage de méthoxyle avec le liquide laveur de M. Georg Gregor [1]),

PAR *M.* J. MOLL VAN CHARANTE.

En dosant le méthoxyle selon ZEISEL dans le méthylglucoside j'employais le liquide laveur indiqué comme une amélioration par M. G. GREGOR c. à d. une solution d'une p. d'As_2O_3 sur 1 de K_2CO_3 et 10 p. d'eau. Cependant je ne réussis pas à obtenir de chiffres concordant avec la théorie; en outre les quantités trouvées dans différentes expériences n'étaient pas les mêmes. Mes résultats donnaient de 1 à 6 % de moins que ne l'exige la théorie pour le méthylglucoside.

Ensuite j'employai le liquide laveur indiqué par ZEISEL c. à d. le phosphore rouge sous l'eau et j'obtins des résultats ne différant que de 0.1 % à 0.2 % de la théorie.

Des résultats analogues furent obtenus avec l'éther méthoxylcinnamique. Ceci me détermina à essayer par des expériences en blanc l'aptitude du liquide laveur de M. GREGOR.

Dans ces expériences j'ai employé l'appareil indiqué par ZEISEL. Je versais le liquide laveur de GREGOR dans l'appareil à boules, qui fut placé dans un bain de 50°—60° tandis que le réfrigérant était tenu entre 40° et 50°. A la fin j'y

---

[1]) Monatshefte f. Chemie 19, p. 116.

Digitized by Google

plaçais un petit ballon avec 50 c. c. d'une solution alcoolique d'azotate d'argent (20 gr. $AgNO_3$, 50 c. c. d'eau, 450 c. c. d'alcool absolu) et un autre avec 25 c. c. Dans le ballon distillatoire je mis une petite boule à long col contenant une quantité pesée d'iodure de méthyle, concordant autant que possible avec celle que donnerait 0.250 gr. de la matière à examiner. Le col de la boule atteignit le tube réfrigérant. Le petit ballon fut placé dans un bain d'eau, chauffé lentement de 35°—60°. L'expérience dura une heure et demie avant que le précipité dans l'azotate d'argent se déposât complètement. Pendant l'expérience une matière cristallisée se déposa sur la paroi de l'appareil à boules contenant le liquide laveur, dont la quantité augmenta par le refroidissement. Cette matière cristallisée paraissait contenir de l'iode que je séparais sous forme d'iodure d'argent et je me persuadais par l'eau de chlore et le sulfure de carbone que c'était en effet de l'iodure. Je répétais l'expérience et dosais les quantités d'iodure d'argent obtenues dans la solution d'azotate d'argent et par le liquide laveur. J'ai traité la solution d'azotate d'argent selon les indications de Zeisel. J'ai dosé l'iode dans le liquide laveur de la manière suivante: je versai le liquide encore chaud dans un vase à précipiter d'un demi litre, et remplis l'appareil à boules d'une forte solution de lessive potassique pure. En chauffant doucement la matière cristallisée se dissolvait après quelque temps, sa solution fut versée dans le même vase et l'appareil lavé à plusieurs reprises à l'eau distillée qui y fut ajoutée. Puis j'ajoutai 100 c. c. d'acide azotique faible (1 sur 10) pour neutraliser la potasse et empêcher la séparation d'arséniite d'argent par l'addition d'une solution d'azotate d'argent, qui y produisit un trouble considérable. Enfin je remplis le vase d'eau distillée et je le plaçai durant quelques heures sur un bain-marie jusqu'à ce que le précipité se fût bien déposé. Je filtrai alors dans un creuset selon Gooch, séchai à 140° et pesai. Voici les résultats:

Digitized by Google

No. de l'Expér.	Durée de l'expér.	Quantité de CH_3J en milligr.	AgJ dans la solution argentique en milligr.	AgJ dans le liquide laveur en milligr.	CH_3J correspondant à l'AgJ dans la solution argentique en milligr.	CH_3J correspondant à l'AgJ du liquide laveur en milligr.	% de CH_3J dans le liquide laveur.
1	1 h. 30 m.	212.6	303.2	37.4	183.1	22.6	10.6 %
2	1 „ 30 „	205.9	237.5	98.3	143.5	59.4	28.8 „
3	1 „ 30 „	202.6	244.4	83.8	147.6	50.6	25.0 „
4	1 „ 20 „	191.0	253.7	51.3	153.2	31.—	16.2 „
5	1 „ 10 „	206.4	297.5	41.8	180.1	25.2	12.2 „

Si l'on calcule le pourcentage trouvé dans le liquide laveur sur les 16 % de méthoxyle que contient le méthylglucoside, on trouve des pertes de 1.6 % jusqu'à 4.6 % concordant avec la perte que j'ai trouvée dans mes dosages avec le méthylglucoside.

Enfin j'ai fait quelques expériences en blanc avec l'acide jodhydrique employé. Dans le petit ballon distillatoire je versais 10 c. c. et je bouillais durant une heure et demie en faisant passer un courant de gaz acide carbonique sur le liquide. La solution argentique se troublait après la dilution et traitée selon Zeisel elle fournit des quantités d'iodure d'argent de 4 à 5.3 mgr. Cette faute ne compte donc pas.

L'emploi de la solution de K_2CO_3 et As_2O_3 comme liquide laveur pour retenir l'iode et l'acide jodhydrique dans les dosages de méthoxyle, comme M. Gregor l'indique, n'est donc pas convenable puisqu'elle décompose une partie de l'iodure de méthyle. Ceci ne doit pas nous étonner quand on lit le mémoire de M.M. Klinger et Kreutz (Ann. de Liebig 249, p. 147) traitant de l'action de l'iodure méthyle sur l'arsénite de sodium. Ces savants communiquent que par l'action de l'iodure de méthyle sur l'anhydride arsénique

Digitized by Google

et la lessive de soude dans la proportion $2\,CH_3J + As_2O_3 + 6\,NaOH$ il se sépare du méthylarséniate de sodium $As(CH_3)O_3Na_2$. Ce corps se dissout dans l'eau et est décomposé par l'acide carbonique. L'action de l'iodure de méthyle sur l'arséniite de potassium est la même, seulement il ne sépare pas le méthylarséniate de potassium mais la combinaison, d'iodure de potassium et d'acide arsénieux, examinée par Rüdorff (Ber. XX, 2668).

Puisque la substance, qui se formait dans le liquide laveur, ne peut être le méthylarséniate de potassium, vu qu'elle se forme dans un courant d'acide carbonique et est peu ou non soluble dans l'eau, mais au contraire dans une lessive potassique, je ne doute pas que ce soit la combinaison $KJ + 2\,As_2O_3$ décrite par Rüdorff. Ce qui est encore plus vraisemblable parce que Rüdorff mentionne qu'un excès d'acide carbonique provoque la séparation. Tandis que Rüdorff n'obtint que des croûtes cristallines, j'ai obtenu des cristaux bien formés.

Leide, Décembre 1900.

Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Digitized by Google

Sur les dérivés acétyliques des deux méthylglucosides et sur l'acétobromglucose,

PAR *M.* J. MOLL VAN CHARANTE.

Lorsqu'en Mars 1901 M.M. W. KOENIGS et E. KNORR [1]) et M.M. E. FISCHER et E. FRANKLAND ARMSTRONG [2]) publiaient leurs travaux sur les dérivés acétohalogéniques du glucose, je m'en occupais déjà depuis quelque temps. Comme j'ai fait des observations que M.M. KOENIGS et KNORR semblent ne pas avoir faites, je vais les communiquer ici.

Avec les deux méthylglucosides, préparés selon la méthode de M. E. FISCHER, j'ai obtenu les dérivés tétracétylés, en les traitant avec de l'anhydride acétique, soit à l'aide de l'acétate de sodium fondu, ou du chlorure de zinc. Pour l'α méthylglucoside j'ai employé tant l'un que l'autre pour examiner si peut-être, comme pour le glucose lui-même, il se formerait deux isomères. Ce n'était pas le cas, les deux produits étaient complétement identiques, ainsi qu'il résultait de leur pt. de f. des dosages d'acétyle, des dosages de méthoxyle, des déterminations de leurs poids moléculaires et de leur pouvoir rotatoire. Le β méthylglucoside fut seulement acétylé à l'aide du chlorure de zinc. Tous

---

[1]) Ber. d. D. ch. G. 34, p. 957.

[2]) Sitzungsber. d. K. Pr. Ac. zu Berlin 1901, p. 316.

Digitized by Google

les deux méthylglucosides furent recristallisés par le benzène. Il parut alors que le dérivé α se cristallise avec une molécule de benzène qu'il perd à l'air par efflorescence, tandis que le dérivé β se cristallise dans les mêmes conditions sans benzène.

Pour doser le benzène j'ai chauffé dans un tube de Liebig le tétracétyl α-méthylglucoside, en y faisant passer un courant d'air sec, jusqu'à poids constant:

16.793 gr. perdirent 3.048 gr. ou 18.15 % tandis que le calcul pour $C_{15}H_{10}O_{22} + C_6H_6$ exige 17.73 %.

Dans la détermination du pouvoir rotatoire j'ai observé une différence particulière. En examinant au polarimètre le dérivé α exempt de benzène, dissout dans l'alcool absolu, j'ai trouvé + 5°.30′ à 20° pour une solution de 0.5008 gr. jusqu'à un volume de 25 c. c., dans un tube d'une longueur de deux décimètres, d'où l'on calcule $[\alpha]_{D_{20}} = + 137°17'$.

En l'examinant ensuite en solution dans le benzène: 0.5086 gr. jusqu'à 25 c. c. à 20° la rotation était de 7°4′; d'où l'on calcule $[\alpha]_{D_{20}} = + 173°.17'$.

Avec le dérivé β en solution alcoolique 0.5243 gr. jusqu'à 25 c. c. dans le même appareil à 20° j'ai trouvé — 1°.26′ d'où $[\alpha]_{D_{20}} = - 27°.20'$.

M.M. Koenigs et Knorr donnent pour la solution benzénique $[\alpha]_{D_{16°.5}} = - 27°.4'$.

Je m'occupais en même temps de l'acétobromoglucose et comme M.M. Koenigs et Knorr n'obtiennent qu'un rendement de 58 % du glucose et que leur procédé dure plus que 6 heures, tandis que M.M. Fischer et Armstrong se servent de l'action de l'acide bromhydrique sur les pentacétates du glucose dans des circonstances pas encore généralement accessibles, je veux communiquer la méthode que j'ai suivie.

10 gr. de glucose pur de la fabrique de Kahlbaum et 40 gr.

Digitized by Google

de bromure d'acétyle furent versés dans un petit ballon auquel était adopté, usé à l'éméri, un réfrigérant muni d'un tube à chlorure de calcium. Après quelques instants le mélange s'échauffe spontanément et il y a un fort dégagement d'acide bromhydrique, tandis que le glucose se dissout. Sans qu'on refroidisse ni ne chauffe la réaction se termine et après une demi-heure le dégagement d'acide bromhydrique cesse. Le liquide est alors faiblement coloré en jaune. On le verse dans l'eau, le produit tombe au fond du vase comme un sirop épais. On l'agite fortement avec l'eau qu'on renouvelle de temps en temps, et ordinairement le produit se solidifie bientôt. Si cela n'a pas lieu on le lave avec une faible solution de carbonate de sodium. Ensuite on broie la substance et on l'essore à la trompe; elle est alors entièrement blanche. Après l'avoir recristallisée une ou deux fois dans l'éther, elle forme de belles aiguilles dures du pt. de f. 88°—89°. Pour empêcher la décomposition, l'éther est évaporé rapidement sous une cloche par laquelle on fait passer un courant d'air sec. Le rendement est très bon. Une expérience provisoire avec le glucose et le chlorure d'acétyle fut faite de la même manière avec cette différence qu'on chauffa pour accélérer la réaction. Ici aussi j'ai obtenu une matière solide que je crois être l'acétochlorglucose, mais je ne l'ai pas examinée suffisamment pour être sûr de son identité.

Juin 1901.

Laboratoire de chimie organique
de l'Université de Leide.

Digitized by Google

Sur les nitramino-alcools,

PAR *M.M.* A. P. N. FRANCHIMONT ET A. LUBLIN.

Il y a déjà quelques années que l'un d'entre nous a tâché d'obtenir un nitramino-alcool mais sans réussir. Pour cela il avait fait préparer par M. VAN BREUKELEVEEN [1]) un uréol — l'uréo-éthanol — $H_2N.CO.NH.CH_2.CH_2.OH$ espérant que l'action de l'acide azotique réel sur ce corps (ou sur ses éthers composés) produirait un dérivé nitré $H_2N.CO.N.NO_2.CH_2.CH_2OH$ décomposable en nitramino-éthanol $NO_2.NH.CH_2.CH_2OH$ ammoniaque et acide carbonique. L'uréo-éthanol cependant donna avec l'acide azotique réel refroidi par de l'eau, presqu'immédiatement un mélange de protoxyde d'azote et d'acide carbonique et la solution rendue alcaline par du carbonate de sodium avait l'odeur d'éther nitrique et céda à l'éther un corps liquide qui, chauffé avec de la potasse pure, fournit un azotate. D'après ce résultat on avait conclu, peut-être un peu trop hâtivement, que la réaction de l'acide azotique n'avait pas marché de la façon voulue, et par le départ de M. VAN BREUKELEVEEN, elle n'a pas été poursuivie.

Cependant il y avait toujours quelque intérêt à connaître les nitramino-alcools afin de pouvoir étudier l'influence du groupement nitramino acide sur les propriétés alcooliques

---

[1]) Ce Rec. 13, p. 488.

Digitized by Google

et inversement celle de la fonction alcool sur la nitramine. C'est pourquoi nous avons tâché de les préparer mais d'une autre manière c. à d. au moyen des uréthanes et nous avons réussi. Quoique par le départ imprévu de l'un des collaborateurs ces recherches, qui sont loin d'être achevées et doivent être poursuivies et complétées sous maint rapport, aient été interrompues, nous avons cependant cru utile de publier les résultats obtenus jusqu'ici et qui invitent à un examen plus approfondi.

D'abord il fallait se procurer l'amino-alcool ou éthanolamine que nous avons préparé avec l'oxyde d'éthylène et l'ammoniaque aqueuse en excès en suivant les indications de M. Knorr[1]). Sur 100 gr. de l'oxyde nous avons employé 400 gr. d'une solution d'ammoniaque saturée à 0°, donc sur 1 molécule de l'oxyde 5 moléc. d'ammoniaque, c. à d. beaucoup plus que M. Knorr n'en avait employé. Cependant le rendement n'excédait pas le tiers du poids de l'oxyde employé, donc 24 % de la théorie. Peut-être que par un plus grand excès d'ammoniaque le rendement aurait été meilleur.

Au moyen de l'éthanolamine (ou oxyéthylamine) nous avons préparé deux uréthanes: l'oxyéthyluréthane méthylique et l'oxyéthyluréthane éthylique. Pour cela on verse de l'éther sur l'éthanolamine, on y ajoute du carbonate de potassium et un quatrième de son poids d'eau pour le dissoudre, puis lentement, en agitant et en refroidissant encore du chloroformiate de méthyle ou d'éthyle dans la proportion d'une moléc. du chloroformiate sur une de l'amine et une demie du carbonate. Une réaction assez lente a lieu et il s'écoule plusieurs heures avant que l'odeur piquante du chloroformiate ait disparu; probablement puisque la fonction amine dans l'éthanolamine est affaiblie sous l'influence du groupe OH.

---

[1]) Ber. d. D. ch. G. 30, p. 909.

Digitized by Google

On sépare la solution éthérée, on la sèche avec du sulfate de sodium anhydre fondu et on distille l'éther. Le résidu liquide incolore est l'uréthane cherchée pure. Si l'on a bien travaillé le rendement est de 90 % au moins.

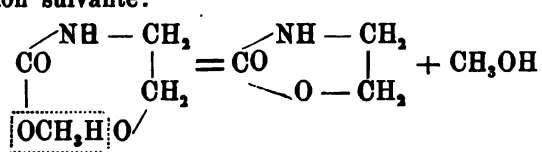
Oxy-éthyluréthane méthylique. $HO.CH_2.CH_2.NH.CO_2.CH_3$.

Résultat de l'analyse:

0.1578 gr. donnèrent 0.2326 CO_2 et 0.1030 H_2O.
0.2092 „ „ 21.4 c. c. d'Az à 19° et 768 m.m.
Trouvé: C 40.20; H 7.25; Az 11.87.
Calculé pour $C_4H_9O_3N$: „ 40.33; „ 7.56; „ 11.76.

En voulant distiller ce composé sous une pression réduite à 12 m. m. on remarqua que déjà à une température du bain de 45°, la température au dedans n'étant que de 22°—25°, il passait un peu de liquide, puis la température du bain montant il n'en passait plus même dans l'espace d'une heure, quoique le contenu liquide du ballon distillatoire eût l'air d'être en pleine ébullition. Après refroidissement le résidu se prit en une masse cristallisée, facilement soluble dans l'alcool, difficilement dans l'éther. Recristallisée son pt. de f. fut trouvé à 90°. Un dosage d'azote fournit le résultat suivant: 0.161 gr. donnèrent 22.5 c. c. d'Az à 18° et 766 m. m. La substance contient donc 16.27 % d'azote. Quant au pt. de f. et à la teneur en azote elle correspond à l'éther interne, olide ou anhydride, de l'acide oxy-éthylcarbonique, décrit en 1888 par M. Gabriel [1]), qui contient 16.09 % d'azote, et que nous avons préparé selon ses indications, et auquel nous l'avons comparé et trouvé identique.

Pour être plus sûr que la décomposition se fasse selon l'équation suivante:



[1]) Ber. d. D. ch. G. 21, p. 568.

Digitized by Google

nous avons chauffé l'oxy-éthyluréthane méthylique sous pression ordinaire. D'abord, entre 100° et 110°, passait un liquide et la température de la vapeur restait au-dessous de 90°; puis on faisait monter la température à 140° et enfin à 170° pendant 5 heures, c'est alors que la température de la vapeur, s'il y en avait encore, était de 100°. Ce qui avait distillé était un liquide incolore d'odeur alcoolique; il fut versé sur du sulfate de cuivre anhydre et redistillé. Le sulfate ne se colorait pas, le liquide ne contenait donc pas d'eau et distillait totalement entre 65° en 66° non corrigé. C'est donc bien de l'alcool méthylique pur. La quantité obtenue était presque celle que l'équation donnée exige. Le résidu solide fut recristallisé par le benzène et avait le pt. de f. de 91°.

Il est donc démontré que l'oxy-éthyluréthane méthylique se dédouble par la chaleur en alcool méthylique et olide oxyéthylcarbamique, auquel on peut donner par son rapport à l'oxazol, les noms de μ-céto-tétrahydro-oxazol, μ-céto-oxazolidine ou tétrahydro-oxazolone.

Ce corps, quoique très peu soluble dans le benzène se cristallise magnifiquement par ce liquide.

Oxy-éthyluréthane éthylique $HO.CH_2.CH_2NH.CO_2C_2H_5$.

Ce corps, liquide incolore, chauffé à 180° ne se décompose pas. Sous une pression de 12 m. m. il distille sans décomposition à 152°, sous 16 m. m. à 163°.

Résultat de l'analyse:

0.2743 gr. donnèrent 0.4536 gr. CO_2 et 0.1986 H_2O.
0.277 „ „ 26.2 c. c. d'Az à 20° et 768 m. m.

Trouvé: C 45.1 ; H 8.12; Az 10.93.
Calculé pour $C_5H_{11}O_3N$: „ 45.12; „ 8.27; „ 10.52.

C'est en vain que nous avons tâché d'en préparer l'acétate, ni avec le chlorure d'acétyle seul ou en présence de carbonate de sodium anhydre, ni avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium fondu. De même en faisant réagir

Digitized by Google

deux molécules de chloroformiate sur une de l'éthanolamine nous n'avons pas obtenu l'éther carbonique $C_2H_5 . CO_2 . NH . CH_2 . CH_2 . CO_2C_2H_5$.

Ayant préparé une plus grande quantité du μ cétotétrahydro-oxazol, au moyen de la bromethylphtalimide, selon les indications de M. Gabriel [1]) mais en cristallisant le produit dans le benzène, nous l'avons soumis à l'action de l'acide azotique réel.

Quant on le porte dans quatre fois son poids d'acide azotique, soit en une fois soit par petites quantités, en refroidissant ou non, il y a dégagement de chaleur mais pas d'oxydation. Si l'on verse la solution obtenue, soit directement soit après quelque temps, dans l'eau on obtient un liquide laiteux, et si l'on sature celui-ci par le carbonate de sodium il s'en sépare une petite quantité d'une matière blanche à peine ou non soluble dans l'éther. C'est le dérivé nitré mais le rendement est mauvais, car on en obtient à peine la moitié du poids de l'oxazol employé. La solution contient une matière organique de caractère acide, donnant un sel mercurique peu soluble dans l'eau, sans doute le produit de décomposition c. à d. le nitramino-éthanol, comme on le verra dans la suite.

Un rendement théorique du dérivé nitré fut obtenu en employant la méthode, dont l'un de nous s'était servi autrefois pour obtenir p. e. la nitrohydantoïne [2]), à savoir en dissolvant le μ céto-tétrahydro-oxazol dans quatre fois son poids d'acide azotique réel et en évaporant au bain-marie bouillant, jusqu'à siccité. L'acide en excès s'en va en vapeurs blanches, sans qu'il se produise aucune trace d'oxydation.

---

[1]) Ber. d. D. ch. G. **30**, p. 2494. **21**, p. 568.

[2]) Ce Rec. **7**, p. 12 et 238.

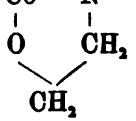
Digitized by Google

Le résidu est incolore et surfondu, mais se solidifie immédiatement quand on retire la capsule du bain-marie. On le broie grossièrement et on le place dans un exsiccateur avec de la chaux dans le vide afin de faire disparaître les dernières traces de l'acide azotique avant la recristallisation dans le benzène bouillant. Par cette recristallisation on obtient de très longues aiguilles incolores, brillantes du pt. de f. 111°.

Résultat de l'analyse:

0.1134 gr. donnèrent 0.1135 CO_2 et 0.0302 H_2O.
0.1087 „ „ 20.8 c. c. d'Az à 19° et 743 m. m.
Trouvé: C 27.29; H 2.95; Az 21.49.
Calculé pour $C_3H_4O_4N_2$: „ 27.27; „ 3.03; „ 21.21.

Conformément à la règle, démontrée il y a longtemps [1]) il faut s'attendre à ce que le groupe AzH, placé entre le groupe CO et le résidu d'hydrocarbure, soit nitré et le produit obtenu sera donc le μ-céto-N-nitrotétrahydro-oxazol



$CO - N - NO_2$ et comme on le verra les propriétés de ce corps, que nous avons examinées, s'accordent avec cette manière de voir à savoir sa conduite avec de l'eau et avec l'ammoniaque.

Bouilli avec de l'eau il dégage de l'acide carbonique, une molécule par molécule de la substance, et si l'on évapore la solution on obtient un sirop épais incolore, qui ne se solidifia pas par un séjour de plusieurs semaines dans un exsiccateur sur l'acide sulfurique.

Résultat de l'analyse:

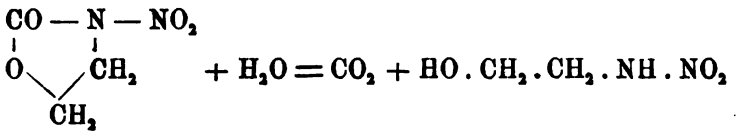
0.2098 gr. donnèrent 0.1731 CO_2 et 0.1044 H_2O.
0.2804 „ „ 65 c. c. d'Az à 21° et 766 m. m.
Trouvé: C 22.51; H 5.58; Az 26.61.
Calculé pour $C_2H_6O_3N_2$: „ 22.64; „ 5.66; „ 26.42.

---

[1]) Voyez e. a. ce Rec. 6, p. 255, 7, p. 315.

Digitized by Google

La réaction s'est donc accomplie selon l'équation:



et le second produit est le nitramino-éthanol cherché.

Le nitramino-éthanol se dissout dans chaque proportion dans l'eau et comme nous ne l'avons pas obtenu jusqu'ici à l'état solide nous en avons préparé deux sels, caractéristiques pour les nitramines acides et avec lesquels on n'avait pas à craindre de participation du groupe alcoolique OH à savoir les sels mercurique et argentique. Si l'on fait bouillir une solution aqueuse du nitramino-éthanol avec de l'oxyde mercurique jaune l'oxyde se dissout et après filtration et refroidissement la solution dépose de très fines aiguilles blanches très peu solubles dans l'eau froide; c'est le sel mercurique qui est très explosif quand on le chauffe. C'est le même sel que nous avons obtenu avec le liquide alcalin de la nitration du μ-cétotétrahydro-oxazol (voyez plus haut) en l'acidifiant avec l'acide azotique jusqu'à ce que le papier rouge Congo commençait à virer au bleu et en traitant avec de l'oxyde mercurique.

Nous y avons dosé le mercure sous forme de HgS, après dissolution dans l'acide chlorhydrique, seulement il semble se former en même temps un peu de soufre qui reste mêlé au sulfure et que nous avons tâché d'en extraire par le sulfure de carbone. Les résultats quoique mauvais suffisent cependant pour le moment. 0.3422 gr. donnèrent 0.1950 HgS; 0.2741 d'une autre préparation 0.1536 HgS; ce dernier est extrait par CS_2. Donc trouvé 49.12 et 48.30 % Hg, calculé pour $Hg(C_2H_5O_2N_2)_2$ 48.78 %.

Si l'on chauffe la solution aqueuse du nitramino-éthanol avec du carbonate d'argent il y a dégagement d'acide carbonique et après filtration et refroidissement le liquide dépose des paillettes nacrées incolores ou faiblement grisâtres.

Digitized by Google

Ce sel est décomposé par l'ébullition avec de l'eau. A l'état sec il détone quand on le chauffe mais pas aussi violemment que le sel mercurique. Il a été complétement analysé.

Résultat de l'analyse:

0.2940 gr. donnèrent 0.1244 CO_2 et 0.0662 H_2O.
0.2717 „ „ 32.2 c. c. d'Az à 23° et 759 m m.
0.3046 „ „ 0.2034 AgCl.

Trouvé: C 11.53; H 2.50; Az 13.33; Ag 50.25.
Calculé pour $C_2H_5O_3N_2Ag$: „ 11.26; „ 2.34; „ 13.14; „ 50.70.

Le nitramino-éthanol ne produit pas de précipité dans une solution aqueuse d'azotate d'argent, ainsi que le font bien la méthyle- et l'éthylenitramine.

Si l'on fait bouillir le nitramino-éthanol avec de l'acide sulfurique de 5 % il dégage du protoxyde d'azote, une molécule par molécule. Dans cette réaction il ne se forme pas trace d'éthylène, ni d'oxyde d'éthylène, ni d'aldéhyde mais la solution après élimination de l'acide sulfurique prend une couleur bleu intense avec un peu de sulfate de cuivre et de la potasse en excès ainsi que le font les alcools polyvalents. Il est donc assez probable que la réaction se passe selon l'équation:

$$HO.CH_2.CH_2.NH.NO_2 + H_2O = HO.CH_2.CH_2.OH + N_2O + H_2O.$$

et que le second produit soit le glycol éthylénique.

Si par une solution benzénique du μ céto N-nitrotétrahydro-oxazol on fait passer un courant de gaz ammoniac sec il se forme un précipité blanc. Ce précipité placé dans le vide perd de l'ammoniaque, plus facilement encore quand on le fait bouillir avec de l'alcool absolu. Ceci rappelle la conduite des combinaisons avec l'ammoniaque des nitramines acides [1]). Si l'on continue l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne

[1]) Ce Rec. 7, p. 353, etc.

Digitized by Google

se dégage plus d'ammoniaque et qu'on évapore la solution alcoolique on obtient un corps cristallisé, facilement soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther, l'éther acétique, le chloroforme et le benzène. Recristallisé cependant par ce dernier dissolvant il forme des paillettes minces, luisantes dont le pt. de f. fut trouvé à 86°.

Résultat de l'analyse:

0.1984 gr. donnèrent 0.1816 CO_2 et 0.085 H_2O.
0.1862 „ „ 45.25 c. c. d'Az à 19° et 768 m. m.
Trouvé: C 24.96; H 4.76; Az 28.05.
Calculé pour $C_3H_7O_4N_3$: „ 24.16; „ 4.69; „ 28.18.

Quoique surtout le dosage du carbone soit mauvais, il faut pourtant admettre que c'est le nitro-uréo-éthanol

$$HO . CH_2 . CH_2 . \overset{\overset{NO_2}{|}}{N} — CO . NH_2,$$

car c'est avec cette formule que les propriétés qui ont été examinées s'accordent.

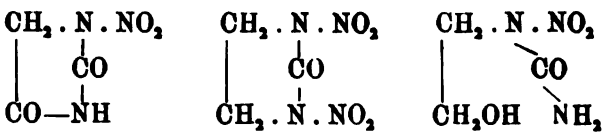
Bouilli avec de l'eau de baryte il fournit comme l'urée de l'ammoniaque et de l'acide carbonique; les autres produits n'ont pas encore été examinés, peut-être est-ce le nitramino-éthanol ou de l'acide azoteux et d'autres produits inconnus.

Comme l'urée elle-même le nitro-uréo-éthanol fournit immédiatement un précipité blanc dans une solution d'azotate mercurique, mais il ne précipite pas les solutions de bichlorure mercurique ni d'azotate d'argent, qu'après addition d'un peu d'alcali; les précipités ainsi formés sont blancs.

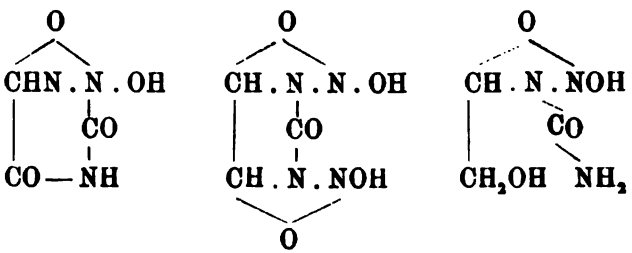
Le nitro-uréo-éthanol est franchement acide, sa solution se laisse titrer par la potasse, avec la phénolphtaléine comme indicateur; il sature exactement une molécule de potasse; peut-être fournit-il facilement une molécule d'acide azoteux sous l'influence de la potasse. Mais la réaction acide de sa solution aqueuse rappelle le fait que plusieurs autres nitramines, qui ne contiennent pas d'hydrogène à l'atome d'azote lié au groupe AzO_2, ont pourtant le caractère d'acides, comme la nitrohydantoïne, la nitrolactylurée, l'acétylène

Digitized by Google

dinitro-uréine etc. Si l'on ne veut pas admettre que l'hydrogène lié au carbone et placé sous l'influence suffisante de groupes négatifs puisse produire le caractère acide et si l'on veut attribuer celui-ci exclusivement à l'hydrogène lié à l'oxygène, le nitro-uréo-éthanol, de même que la nitrohydantoïne, l'éthylène dinitro-uréine etc. qui d'après leur mode de formation ont les formules suivantes:



devraient être représentées ainsi:



et formeraient alors une tout autre classe de corps que les autres nitramines acides. Resterait encore toujours la question de l'éthylène dinitro-uréine, qui paraît avoir 4 atomes d'hydrogène remplaçables par des métaux [1]).

Quelques essais provisoires pour obtenir l'homologue supérieur du nitramino-éthanol peuvent être mentionnés encore. Au moyen de la brompropylphtalimide nous avons tâché d'obtenir l'olide (ou anhydride) de l'acide oxypropylecarbamique et, quoique assurément nous n'ayons pas obtenu ce corps à l'état pur, nous avons cependant soumis le produit, que selon la préparation nous devions regarder comme tel,

---

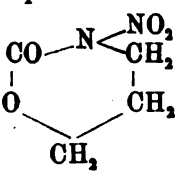
[1]) Ce Rec. 7, p. 243.

Digitized by Google

à l'action de l'acide azotique réel. Nous avons obtenu par cristallisation répétée dans l'éther un corps bien cristallisé en paillettes incolores nacrées du pt. de f. 74° qui a donné à l'analyse le résultat suivant.

0.1512 gr. donnèrent 0.1825 CO_2 et 0.0602 H_2O.
0.1484 „ „ 25 c. c. d'Az à 22° et 770 m. m.
Trouvé: C 32.92; H 4.42; Az 19.28.
Calculé pour $C_4H_6O_4N_2$: „ 32.87; „ 4.10; „ 19.17.

Il est donc bien probable que ce soit le dérivé nitré de l'olide oxypropylcarbamique



ou μ céto-N-nitropentoxazolidine.

Ce corps bouilli avec de l'eau fournit de l'acide carbonique et un corps huileux avec lequel cependant on n'a pas réussi jusqu'ici d'obtenir des sels bien cristallisés.

Leide.

Laboratoire
de chimie organique de l'Université.

Digitized by Google

Quelques observations sur l'acide chloro-amidobenzoïque ($CO_2H : Cl : AzH_2 = 1 : 2 : 3$),

PAR M. A. F. HOLLEMAN.

Comme je l'ai communiqué dans ce Rec. 20, 208, il se forme dans la nitration de l'acide o-chlorobenzoïque deux acides mononitrés; l'acide ($CO_2H : Cl : AzO_2 = 1 : 2 : 5$) déjà connu est le produit principal; l'acide ($CO_2H : Cl : AzO_2 = 1 : 2 : 3$) qui est le produit accessoire fut obtenu par moi à l'état de pureté. La structure de cet acide fut trouvée en le transformant dans l'acide ($CO_2H : AzH_2 : AzO_2 = 1 : 2 : 3$) déjà connu. Cependant j'ai tenté encore une autre méthode pour prouver sa structure, savoir sa réduction. On devait alors obtenir l'acide ($CO_2H : Cl : AzH_2 = 1 : 2 : 3$). Ce dernier acide est décrit par GRIESS (B. 19, 316) comme ayant un pt. de f. de 185°, et offrant cette particularité qu'il est transformé en une masse bleu-foncé par un échauffement durant quelque temps au-dessus de son pt. de f.

La réduction fut effectuée avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique, comme il a été décrit par HÜBNER et BIEDERMANN, A. 147, 264, pour la réduction de l'acide $CO_2H : Cl : AzO_2 = 1 : 2 : 5$. Le rendement était fort peu satisfaisant, et le résultat était inattendu; car quoique l'acide obtenu fût en effet transformé en une masse bleu-violet en le chauffant comme il est dit, il montra un pt de f. de 153° au lieu de 185°.

J'ai alors confié à mon préparateur, M. G. L. VOERMAN, une étude plus détaillée de ce produit de réduction. Il a

Digitized by Google

réussi d'abord à trouver une méthode de réduction bien meilleure, en employant l'acide sulfhydrique. Voici comment il a opéré. Cinq gr. de l'acide ($CO_2H : Cl : AzO_2 = 1 : 2 : 3$) furent dissous dans un excès d'ammoniaque. Dans cette solution on fait arriver un courant de gaz sulfhydrique en élévant la température. Après saturation le soufre est filtré et le filtratum concentré au bain-marie. On précipite l'acide réduit avec de l'acide chlorhydrique dilué. Sa purification est facilement atteinte par quelques cristallisations dans l'eau. Le rendement fut de 2.5 gr., à l'état pur. L'acide se présente sous forme de longues aiguilles, un peu jaunâtres, d'un éclat soyeux, pt. de fus. 158°. Il ne donne point de réaction sur l'ion de chlore.

Voici les analyses:

0.1019 gr. furent neutralisés par 11.1 cM³. d'eau de baryte $^1/_{18.5}$ N.; indicateur la phénolphtaleine. — Calculé 11.0 cM³.

0.2093 gr. donnèrent 15.1 cM³. d'Az, temp. 18°.6, press. bar. 757.6 m.M.
Trouvé: 8.3; calculé: 8.2

0.1616 gr. donnèrent 0.1323 gr. AgCl; Cl calculé: 20.7; trouvé: 20.3.

Griess a indiqué que cet acide est plus fort que l'acide acétique, parce qu'il n'est pas précipité de la solution de ses sels par cet acide. La constante d'ionisation confirme cette interprétation:

v	μ	K	
64.11	63.43	0.0527	
128.22	90.75	0.0591	
256.44	125.49	0.0643	$\mu_\infty = 378$
512.88	166.32	0.0673	
1025.76	209.04	0.0666	

Donc $K = 0.066$; pour l'acide acétique $K = 0.0018$. μ et μ_∞ sont exprimés en ohms internationaux réciproques.

M. Voerman put constater aussi la formation de la masse bleu violet par chauffage de l'acide. Comme toutes les propriétés de l'acide obtenu concordent avec celles de l'acide 1 : 2 : 3, décrit par Griess, il faut admettre une erreur typographique; le pt. de fus. est à 158° au lieu de 185°.

Digitized by Google

M. Voerman a essayé plusieurs fois d'obtenir l'acide 1:2:3 selon la méthode indiquée par Griess, B. 19, 316, mais sans y réussir. Les termes dans lesquels ce savant s'est exprimé sont en effet si vagues, qu'il est fort difficile de suivre ses prescriptions.

Griess part de l'acide m-amidobenzoïque qui est diazoté, et puis transformé en perbromure en ajoutant à la solution du brome dissous dans de l'acide bromhydrique. Jusque là il n'y a point de difficulté. Mais il faut alors transformer ce perbromure en imide en l'introduisant dans de l'ammoniaque aqueux. Cette opération donnait toujours un rendement dérisoire de l'imide encore fort impure, d'où il n'était pas possible d'obtenir l'acide désiré ($CO_2H : Cl : AzH_2 =$ 1:2:3) par ébullition avec de l'acide chlorhydrique. Nous laissons donc volontiers à d'autres chimistes, peut être plus heureux que nous, de retrouver les conditions exactes qui ont fourni à Griess l'acide en question.

M. Voerman a trouvé encore une amélioration dans la préparation de l'acide m-amidobenzoïque dont il avait besoin pour cette recherche. Dans la méthode de Gerland (A. 19, 188) l'acide m-nitrobenzoïque est réduit par le sulfhydrate d'ammoniaque, et libéré par l'acide acétique. Cependant, en concentrant la solution, acidulée par cet acide, il se sépare de l'acide m-amidobenzoïque d'un pt. de f. trop bas, ce qui est dû à la présence de l'acide acétylamidobenzoïque, qui semble se former très facilement, et dont l'acide amidobenzoïque est assez difficile à séparer. On évite cette difficulté en traitant la solution avec de l'acide tartrique au lieu de l'acide acétique (45 gr. sur 100 gr. de l'acide nitrobenzoïque employé). On obtient alors directement l'acide amidobenzoïque d'un pt. de. fus. de 172°—173° et avec un rendement de 90 %, tandis que M. Montagne, qui a suivi la méthode de Gerland, indique seulement un rendement de 79 % (Ce Rec. 19, 52).

Groningue, Décembre 1901.

Laboratoire de l'Université.

Digitized by Google

59

La densité et la dilatation par la chaleur des solutions de chlorure de magnésium,

PAR M. G. J. W. BREMER.

Cette étude est une reprise d'un travail que j'ai exécuté il y a plusieurs années, lorsque j'ai décrit la densité et la dilatation par la chaleur des solutions du chlorure de calcium et du carbonate de sodium [1]).

La densité est mesurée par le procédé du flacon à des températures qui sont égales à celle de l'air ambiant ou supérieures. A des températures inférieures à celle de l'enceinte je me suis servi du dilatomètre.

Les températures ont été mesurées au thermomètre de BAUDIN, divisé en cinquièmes de degrés, le même que j'avais employé antérieurement. La lecture du thermomètre se fait par une lunette, de sorte que le cinquantième d'un degré peut être évalué.

Pour les détails des opérations je me permets d'ailleurs de renvoyer au mémoire cité. La manière d'élever la température des solutions a toutefois été un peu modifiée, en ce sens que le flacon à densité a été mis maintenant dans un vase rempli d'eau, placé dans un autre plus grand, également rempli d'eau. De cette manière il est plus facile de maintenir constante la température dans le vase intérieur.

Le chlorure de magnésium fondu, qui a été employé pour

---

[1]) BREMER. Solutions salines. Leur densité et dilatation par la chaleur. Recueil des trav. chim. des Pays-Bas, VII, p. 268, 1888.

Digitized by Google

les solutions, était blanc, mais il avait une réaction alcaline. En le dissolvant il restait un résidu soluble dans le chlorure d'ammonium.

La solution de chlorure de magnésium fut acidulée avec l'acide chlorhydrique et neutralisée par l'oxyde de magnésium. Cette solution, traitée par les méthodes connues, se montra exempte de calcium, de baryum, d'aluminium et de fer.

La solution la plus concentrée, que je désigne par la solution A, avait le volume d'un demi-litre. Pour la détermination du titre, 25 cm.³ de la solution A furent étendus à un litre. De cette solution diluée j'ai déterminé le titre du magnésium et celui du chlore.

Le magnésium fut dosé comme pyrophosphate dans 50 cm.³ de la solution diluée. Le poids du pyrophosphate était 0.2901 gr. et par suite il y avait, dans un demi-litre de la solution A 99.28 gr. de chlorure de magnésium. Une deuxième analyse donna 0.2904 gr. de pyrophosphate, d'où 99.38 gr. de chlorure de magnésium dans un demi-litre de la solution A. La moyenne de ces deux analyses est donc 99.33 gr. de $MgCl_2$.

Le chlore fut dosé dans 25 cm.³ de la solution diluée, par la méthode volumétrique de Mohr. Le titre de la solution de nitrate d'argent fut déterminé par une solution pure de chlorure de sodium, qui contenait 7.1074 gr. de NaCl dans un litre. Cette analyse donna le résultat que le demi-litre de la solution A contenait 99.35 gr. de chlorure de magnésium. Il résulte de ces analyses que la solution A contenait 99.3325 gr. de chlorure de magnésium par demi litre ou 19.8665 gr. dans 100 centimètres cubes.

La concentration des solutions.

Les solutions doivent être privées d'air pour la mesure de la densité.

A cet effet on les fait bouillir dans des flacons de verre mince qu'on peut fermer à l'aide de bouchons de verre

Digitized by Google

creux, se terminant par un tube à robinet. On pèse le liquide dans le flacon avant et après l'ébullition pour pouvoir calculer le changement de la concentration.

Les pesées sont réduites au vide.

De la solution A une partie fut pesée. Le poids apparent était $p = 38.6143$ gr.

Il fut réduit au vide, au moyen la formule

$$m = p \left\{ 1 + \lambda \left(\frac{1}{d'} - \frac{1}{D} \right) \right\}.$$

λ = poids spécifique de l'air, à ce moment 0.00126.
d' = la densité de la solution = 1.156.
D = la densité du cuivre des poids = 8.5.
m = 38.6514.

Après l'ébullition le poids apparent de la solution était $p' = 38.3558$ et réduit au vide $m' = 38.3927$. La solution A contenait 19.8665 gr. de $MgCl_2$ dans 100 gr. de solution. Par l'ébullition la concentration

est devenue $19.8665 + \frac{m}{m'} = 20.0004$ gr. dans 100 cm.³ d'eau.

Pour obtenir la deuxième solution B, 100 cm.³ de la solution A ont été dilués avec 50 cm.³ d'eau. De cette solution une quantité dont le poids vrai était $m = 39.2366$ gr., fut bouillie.

Après l'ébullition le poids vrai était $m' = 39.0398$ gr., d'où l'on a la concentration:

$$19.8665 + \frac{m}{m'} + \frac{100}{150} = 13.3111 \text{ gr.}$$

$MgCl_2$ dans 100 cm.³ de solution.

La solution C était composée de 50 cm.³ de la solution A et 50 cm.³ d'eau, et la solution D de 50 cm.³ de la solution A et 100 cm.³ d'eau. La concentration fut déterminée

Digitized by Google

de la même manière que pour les solutions A et B. Les données se trouvent dans le tableau suivant:

Solution.	Poids apparent p	Réduit au vide m	λ	Poids apparent après l'ébullition p'.	Réduit au vide m'	λ	Concent. en poids de $MgCl_2$ dans 100 cm.³ de solution.
A	38.6143	38 6514	0.00126	38.3558	38.3927	0.00126	20.0004
B	39.1984	39.2366	0.00126	39.0016	39.0398	0.00126	13.3111
C	46.1305	46.1756	0.00121	46.0495	46.0953	0.00123	9.9506
D	38.6385	38.6786	0.00129	38.0999	38.1393	0.00126	6.7158

Densité.

Les densités des solutions ont été calculées par la formule:

$$d = \frac{m}{w}\left\{1 + g(t' - t)\right\}(\Delta - \lambda') + \lambda$$

m = poids de la solution dans le flacon.

w = poids de l'eau, privée d'air, que le flacon contient à t' degrés.

g = coefficient de dilatation cubique du verre.

Δ = densité de l'eau à t' degrés.

λ' = densité de l'air pendant la pesée du flacon contenant la solution saline.

λ = densité de l'air pendant la pesée du flacon contenant de l'eau.

Solution A. 20.0004 gr. $MgCl_2$ dans 100 cm.³ de solution.

w = 17.5860.
Δ = 0.999103.
t' — 15°.36.
λ' = 0.001240.

Digitized by Google

t.	m.	λ	d.
14°.92	20.3529	0.001249	1.156238
15 .06	20.3582	0.001248	1.156220
20 .45	20.3259	0.001235	1.154419
27 .76	20.2868	0.001235	1.151958
33 .72	20.2522	0.001241	1.149856
40 .71	20.2093	0.001240	1.147256
50 .26	20.1454	0.001240	1.143319
59 .67	20.0793	0.001240	1.139316
69 .82	20.0018	0.091240	1.134634
100 .23	19.7379	0.001249	1.118401

Pour la mesure des densités aux températures inférieures à celle de l'enceinte, le flacon du dilatomètre est rempli avec la solution saline.

Le poids apparent du liquide est $p = 7.0775$ gr., la température de la solution $= 12°.68$.

La densité à cette température 1.15690.

La densité de l'air 0.00123

Le poids vrai du liquide dans le dilatomètre $m = 7.0843$ gr.

Son volume se trouve par:

$$V' = V + v = \frac{m}{d(1 + gt)}.$$

$V =$ volume du flacon à 0°, $v =$ volume de liquide dans le tube, $g =$ coefficient de dilatation cubique du verre.

$V + v = 6121.6$ mm.³
$v = 124.1$ mm.³ et par suite.
$V = 5997.5$ mm.³ à 0°

Le dilatomètre est refroidi à 2°.68. Le volume de la solution dans le dilatomètre est alors $V'' = 6109.2$ mm.³

Pour le calcul de ce volume une correction est faite pour celui du liquide dans le tube qui est à l'extérieur du mélange réfrigérant.

La densité à 2°.68 $d = \frac{m}{V''} = 1.159610$.

Digitized by Google

A 0°.54 le volume du liquide dans le dilatomètre est 6106.68 mm.³, d'où la densité 1.160456.

A — 1° le volume du liquide est 6104.29 mm.³, et la densité 1.160914.

Refroidi à — 2°.96 le volume de la dissolution est 6101.75 et la densité 1.161396.

Entre la densité d à t° et la densité d^0 a 0° on peut adopter la relation suivante :

$$d = d^0 (1 - at - bt^2).$$

Les observations à 14°.92, à 50°.26 et à 100°.23 ont donné :

$$d^0 = 1.160503.$$
$$a = 2.2738 \times 10^{-4}.$$
$$b = 1.3443 \times 10^{-6}.$$
$$\log d^0 = 0.064463$$
$$\log a = 6.3567567 - 10.$$
$$\log b = 4.1285096 - 10.$$

t	*d* observé.	*d* calculé.	différence.
— 2.96°	1.16103	1.16130	— 0.00027
— 1°.00	1.16054	1.16077	— 0.00023
0°		1.16050	
+ 0°.54	1.16028	1.16036	— 0.00008
2°.68	1.15961	1.15978	— 0.00017
14°.92	1.15624	1.15624	0
15°.06	1.15622	1.15617	+ 0.00005
20°.45	1.15442	1.15445	— 0.00003
27°.76	1.15196	1.15194	+ 0.00002
33°.72	1.14986	1.14983	+ 0.00003
40°.71	1.14726	1.14719	+ 0.00007
50°.26	1.14382	1.14382	0
59°.67	1.13932	1.13920	+ 0.00012
69°.82	1.13463	1.13473	— 0.00010
100°.23	1.11840	1.11840	0

Digitized by Google

Au-dessous de 0° les différences entre la densité observée et la densité calculée sont plus grandes, peut-être à cause de la proximité d'un maximum de densité.

Solution B. 13.3111 gr. $MgCl_2$ dans 100 cm.³ de solution.

$w = 17.5860$ g $\quad t' = 15.36$

$\Delta = 0.999103 \quad \lambda' = 0.001240.$

t.	m.	λ	d.
8°.84	19.5079	0.00126	1.108366
9°.18	19.5078	0.00126	1.108340
19°.72	19.4641	0.00126	1.105573
27°.57	19.4233	0.00126	1.102472
34°.74	19.3826	0.00126	1.100530
41°.99	19.3372	0.00126	1.097757
51°.42	19.2728	0.00126	1.093830
61°.69	19.1952	0.00125	1.089160
70°.32	19.1247	0.00125	1.085179
100°.13	18.8523	0.00126	1.068707

Les observations à 9°.18, 41°.99 et 100°.13 ont donné pour les constantes de la formule $d = d^0 (1 - at - bt^2)$:

$a = 2.0072 \times 10^{-4} \quad \log a = 6.3025815 - 10$

$b = 1.7534 \times 10^{-6} \quad \log b = 4.2438924 - 10$

$d^0 = 1.11055 \quad \log d^0 = 0.0455381.$

t.	d observé.	d calculé.	différence.
8°.34	1.10837	1.10843	— 0.00006
9°.18	1.10834	1.10834	0
19°.72	1.10557	1.10540	+ 0.00017
27°.57	1.10304	1.10292	+ 0.00012
34°.74	1.10053	1.10046	+ 0.00007
41°.99	1.09776	1.09776	0
51°.42	1.09383	1.09394	+ 0.00011
61°.69	1.08916	1.08939	— 0.00023
70°.32	1.08518	1.08528	— 0.00010
100°.13	1.06871	1.06871	0

Digitized by Google

Solution C. 9.9506 gr. $MgCl_2$ dans 100 cm.³ de solution

$w = 17.5860$ gr. $t' = 15°.36$
$\Delta = 0.997863$ $\lambda' = 0.001240$

t.	m.	λ.	d.
16°.44	19.0231	0.00123	1.08061
21°.55	19.0042	0.00122	1.07939
30°.59	18.9574	0.00122	1.07649
37°.74	18.9144	0.00122	1.07386
47°.43	18 8507	0.00122	1.06999
54°.32	18.8016	0.00122	1.06701
65°.28	18.7150	0.00122	1.06182
73°.62	18.6384	0.00122	1.05726
82°.04	18.5602	0.00122	1.05261
100°.19	18.3817	0.00122	1.04202

Pour la mesure des densités aux températures inférieures à celle de l'enceinte le flacon du dilatomètre est rempli de la solution. Le poids apparent du liquide est $p = 6.5832$ gr. la température de la solution $= 15°.90$; la densité à cette température 1.08076.

Le poids vrai de la solution dans le dilatomètre est $m = 6.5896$ gr.

Son volume $V' = V + v = \frac{m}{d(1 + gt)} = 6094.77$ m.m³; le volume du liquide dans le tube $v = 102.21$ mm.³ et $V = 5992.56$ m. m.³ à 0°.

Le dilatomètre est refroidi à 4°.45. Le volume du liquide est alors $V'' = 6083.12$ m. m.³ et la densité $d = \frac{m}{V''} = \frac{6589.6}{6083.12} = 1.08326$.

De la même manière les densités sont calculées à d'autres températures.

Digitized by Google

t.	Volume de la solution.	*d.*
4°.45	6083.12 m. m.³	1.08326
1°.79	6080.68	1.08369
0°.	6079.51	1.08390
— 2°.46	6075.52	1.08462
— 6°.36	6075.01	1.08469

Vraisemblablement le maximum de densité est entre — 2°.46 et — 6°.36.

Les observations à 16°.44; 54°.32 et 100°.19 ont été employées pour le calcul des constantes de la formule

$$d = d^0 (1 - at - bt^2).$$

$d^0 = 1.08451$ $\log d_0 = 0.0352336$

$a = 1.8587 \times 10^{-4}$ $\log a = 6.2692074 - 10$

$b = 2.0482 \times 10^{-6}$ $\log b = 4.3113709 - 10.$

t.	*d* observé.	*d* calculé.	différence.
— 6°.36	1.08469	1.08588	— 0.00119
— 2°.46	1.08462	1.08502	— 0.00040
0°	1.08390	1.08451	— 0.00061
1°.79	1.08369	1.08414	— 0.00045
4°.45	1.08326	1.08357	— 0.00031
16°.44	1.08061	1.08061	0
21°.55	1.07939	1.07912	+ 0.00027
30°.59	1.07649	1.07622	· 0.00027
37°.74	1.07386	1.07382	+ 0.00004
47°.43	1.06999	1.06995	+ 0.00004
54°.32	1.06701	1.06701	0
65°.28	1.06182	1.06185	— 0.00003
73°.62	1.05726	1.05763	— 0.00037
82°.04	1.05261	1.05299	— 0.00038
100°.19	1.04202	1.04202	0

Solution D. 6.7158 gr. $MgCl_2$ dans 100 cm.³ de solution.

$w = 16.1029$ g $t' = 11°.76$

$\Delta = 0.999569$ $\lambda' = 0°.001233.$

Digitized by Google

t.	m.	λ	d.
15°.99	17.0085	0.001226	1.055595
26°.70	16.9702	0.001225	1.052938
32°.95	16.9388	0.001225	1.050828
37°.79	16.9135	0.001225	1.049183
46°.48	16 8616	0.001224	1·045690
55°.84	16.7995	0.001224	1.041599
65°.15	16.7286	0.001224	1.036967
75°.08	16.6479	0.001224	1.031715
84°.18	16 5658	0.001224	1.026399
100°.27	16.4122	0.001225	1.016485

Les observations à 15°.99; 65°.15 et 100°.27 donnèrent pour les constantes de la formule $d = d_0 (1 - at - bt^2)$

$$d_0 = 1.059117 \qquad \log d_0 = 0.0249439$$
$$a = 1.7208 \times 10^{-4} \qquad \log a = 6.2357444 - 10$$
$$b = 2.2884 \times 10^{-6} \qquad \log b = 4.3595432 - 10$$

t.	d. observé.	d calculé.	différence.
15°.99	1.05560	1.05560	0
26°.70	1.05294	1.05252	+ 0.00042
32°.95	1.05083	1.05048	+ 0.00035
37°.79	1.04913	1.04877	+ 0.00036
46°.48	1.04569	1.04541	+ 0.00028
55°.84	1.04160	1.04138	+ 0.00022
65°.15	1.03697	1.03697	0
75°.08	1.03172	1.03177	— 0.00005
84°.18	1.02640	1.02660	— 0.00010
100°.27	1.01649	1.01649	0

Digitized by Google

Discussion des résultats.

1. Relation entre la densité d_0 à 0° et la concentration.

Quand p est le poids de $MgCl_2$ dissous dans 100 cm.³ de la solution, nous pouvons représenter d_0 en fonction de p par la formule

$$d_0 = 1 + \alpha p + \beta p^2$$

ou $d_0 - 1 = \alpha p + \beta p^2$, c'est-à-dire la différence entre la densité calculée à 0° et celle de l'eau est une fonction simple de la concentration.

$$\alpha = 9.1729 \times 10^{-3} \qquad \beta = -5.507 \times 10^{-5}.$$

Voici les résultats:

p.	d_0 observé.	*d* calculé.	différence.
6.7158	1.0591	1.0591	0
9.9506	1.0845	1.0856	— 0.0011
18.3111	1.1106	1.1118	— 0.0012
20.0004	1.1605	1.1605	0

2. Le coefficient de dilatation a.

Ce coefficient peut être regardé comme une fonction de p de cette forme:

$$a = c + xp + yp^2.$$

Les valeurs des constantes sont:

$c = 1.4278 \times 10^{-4}$
$x = 4.4294 \times 10^{-6}$ $\qquad \log x = 4.6463400 - 10$
$y = -9.9804 \times 10^{-9}$ $\qquad \log y = 1.9991435 - 10\ (-)$.

Digitized by Google

p.	*a* observé.	*a* calculé.
6.7158	1.7208×10^{-4}	1.7208×10^{-4}
9.9506	1.8587×10^{-4}	1.8587×10^{-4}
13.3111	2.0072×10^{-4}	1.9997×10^{-4}
20.0004	2.2738×10^{-4}	2.2738×10^{-4}

Puisque la valeur de y est négatif le coefficient a atteint une valeur maximum pour $p = \frac{x}{2y}$.

Comme y est très petit en comparaison avec la valeur de x, la constante a satisfait presque à la condition $a = c + px$, comme c'est le cas avec le carbonate de sodium.

3. Le coefficient de dilatation b.

Ce coefficient peut aussi être regardé comme une fonction de p.

Cette fonction prend la forme

$$b = c - \xi p - \eta p^2.$$

Les valeurs des constantes sont:

$c = 2.8037 \times 10^{-6}$ $\log \xi = 2.9005965 - 10$
$\xi = 7.9542 \times 10^{-8}$ $\log \eta = 0.5013609 - 10\ (-)$
$\eta = -3.1722 \times 10^{-11}$

p.	*b* observé.	*b* calculé.
6.7158	2.2884×10^{-6}	2.2884×10^{-6}
9.9506	2.0482×10^{-6}	2.0482×10^{-6}
13.3111	1.7534×10^{-6}	1.7957×10^{-6}
20.0004	1.3443×10^{-6}	1.3443×10^{-6}

Digitized by Google

A cause de la valeur négative de η, la formule donne une valeur minimum de ξ, quand p est égal à $\frac{\xi}{2\eta}$.

Comme η est très petit par rapport à ξ, on peut se contenter de la relation: $b = c - \xi p$, qui se trouve encore verifiée dans le cas du carbonate de sodium.

4. Le coefficient a augmente avec la concentration, tandis que le coefficient b diminue avec la concentration.

Ce fait conduit aux mêmes conclusions que nous avons tirées à l'égard des solutions de chlorure de calcium et de carbonate de sodium [1]), c'est-à-dire:

a. La dilatation est d'autant plus régulière, que la solution est plus concentrée [2]).

b. Si l'on compare la dilatation de deux solutions de différente concentration, toutes les deux prises aux mêmes volumes à 0°, on verra que la solution la plus concentrée se dilate le plus au commencement, mais à mesure que la température s'élève la différence entre les dilatations diminue et enfin la solution la moins concentrée se dilate plus que l'autre.

Aussi, dans le cas du chlorure de magnésium les courbes qui représentent la loi de la dilatation ont à peu près le même point d'intersection.

Ce point satisfait à la condition $V_0 (1 - at - bt^2) = V_0 (1 - a't - b't^2)$ d'où $t = \frac{a' - a}{b - b'}$.

Pour chaque solution j'ai calculé la température à laquelle son volume est égal à celui de la solution D. Voici les résultats:

---

[1]) l. c. p. 293.

[2]) M. Hugo Witt explique plusieurs phénomènes anormaux de l'eau en admettant avec M. Röntgen que l'eau contient des molécules de glace. La dilatation plus régulière d'une solution que celle de l'eau découle aussi de sa théorie.

Hugo Witt. Ueber die Constitution des Wassers. (Oefversigt af Kongl. Vetenskaps. Akademiens Förhandlingar, 1900, N°. 1. Stockholm. p. 63.

Digitized by Google

Solution.	p.	a.	b.	$t = \frac{a' - a}{b - b'}$.
D.	6.7158	1.721×10^{-4}	2.288×10^{-6}	
C.	9.9506	1.859×10^{-4}	2.048×10^{-6}	57°.4
B.	13.3111	2.007×10^{-4}	1.753×10^{-6}	53°.5
A.	20.0004	2.274×10^{-4}	1.344×10^{-6}	58.°6

Ces températures sont à peu près égales.

Si nous posons $a = e + xp$ et $b = c - \xi p$, comme pour le carbonate de sodium [1]), on trouve $t = \frac{a' - a}{b - b'} = \frac{x}{\xi} = 55.7$ sensiblement le nombre que nous avons trouvé pour t.

Les courbes, qui représentent la loi de la dilatation sont tracées de la même manière que celles du chlorure de calcium et du carbonate de sodium.

Les volumes, déduits des observations, se trouvent par $v = \frac{d_0}{d}$, car $v_0 d_0 = vd$ et $v_0 = 1$, où la densité observée $d = d_0 (1 - at - bt^2)$.

Ces volumes sont indiqués par de petites croix (voyez la planche), qui se trouvent presque toutes sur les courbes correspondantes. On voit qu'elles se coupent au voisinage de 60°.

M. Tammann a démontré que les solutions se comportent quant à la dilatation comme de l'eau sous des hautes pressions [2]). La surface thermodynamique d'une solution coïncide avec celle du dissolvant, quand on déplace l'origine des coordonnées, de sorte que la pression est comptée d'un point supérieur.

La dissolution d'une substance dans l'eau a ainsi pour l'eau le même effet que si elle était soumise à une pression Δk.

Cette pression n'est pas constante mais varie avec la température. M. Tammann fixe l'attention sur les recherches

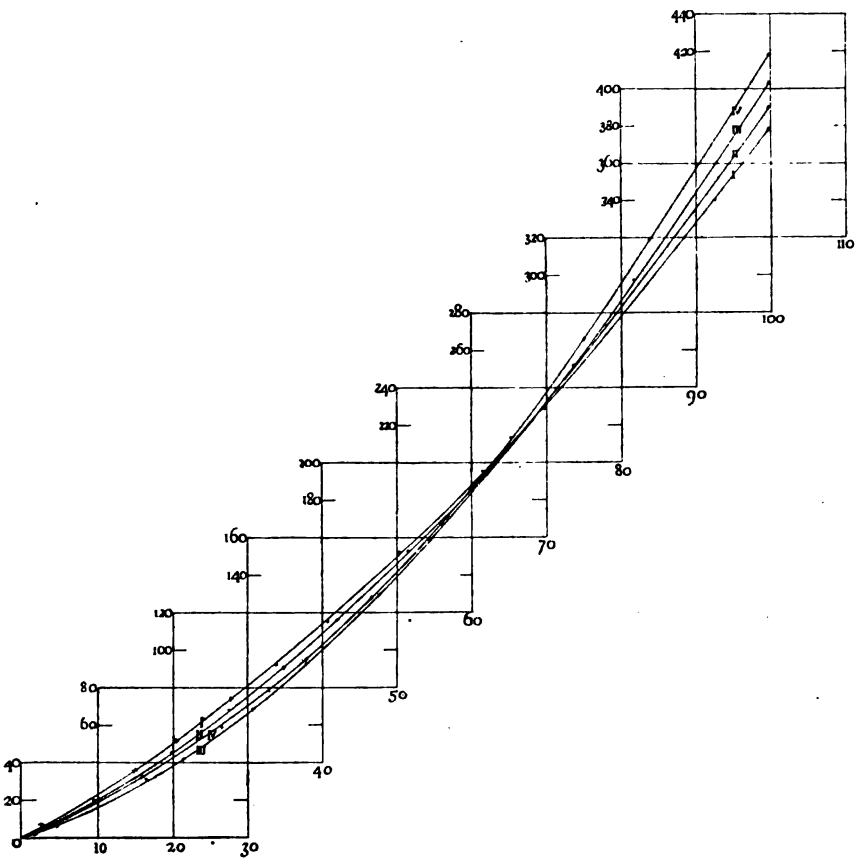
---

[1]) l. c. p. 805.

[2]) G. Tammann. Ueber die Wärmeausdehnung und Kompressibilität von Lösungen.
Zeitschr. f. phys. Chem. 13 p. 174. 1894.

Digitized by Google

de M. Amagat [1]), qui a démontré que les isobares de l'eau émergeant d'un même point, le volume à 0°, divergent de ce point, quand la température s'élève; qu'ils se rapprochent de nouveau à des températures plus hautes et qu'ils se



coupent à 120°—130°. Les pressions étaient 1 ; 500 et 1000 atmosphères.

Aux températures inférieures à 120° les isobares des hautes pressions se trouvent au dessus de celui d'une atmosphère.

Le même phenomène aura lieu avec une solution, quand

[1]) Amagat. Ann. de chim. et de phys. VI 29. p. 506, 1893.

Digitized by Google

Δk change peu avec la température. Les isobares des solutions les plus concentrées se trouveront au-dessus de ceux des solutions moins concentrées et ils se couperont à peu près à 125°, ce qui est démontré en effet par moi avec le carbonate de sodium.

Comme ordinairement Δk augmente avec la température, il faut que les points d'intersection des isobares de solutions avec celui de l'eau à la pression nulle, soient transportés à des températures plus basses.

Ceci est démontré avec le chlorure de calcium et aussi dans cette publication avec le chlorure de magnésium.

Rotterdam, septembre 1901.

Digitized by Google

75

Sur quelques sulfamides et sulfanilides de la série aliphatique,

PAR *M.* DUGUET.

Les sulfamides de la série aliphatique de la formule $C_nH_{2n+1}SO_2NH_2$ sont encore peu connues, il en est de même de leurs anilides, c'est à dire des produits de condensation des chlorures des acides sulfoniques avec l'aniline.

Jusqu'à présent les deux premiers termes de la série ont seuls été préparés et encore les renseignements concernant leurs propriétés sont-ils assez incomplets.

Ayant été amené à préparer quelques termes nouveaux de ce groupe de corps, j'ai constaté des écarts assez prononcés dans les points de fusion de ces matières. Bien qu'un fait de ce genre soit loin d'être nouveau, la façon accentuée et nette avec laquelle il se rencontre chez les sulfamides de la série aliphatique, m'a engagé à reprendre l'étude de ces substances et à essayer d'en compléter quelque peu la série.

J'ai pu constater, ainsi qu'on le verra plus loin, que si les substances nouvelles, ne permettent pas jusqu'à présent, d'établir une règle simple relative à la variation de ces points de fusion, elles montrent cependant quelques particularités intéressantes.

Digitized by Google

Aussi comptant poursuivre cette étude qui peut durer longtemps, je me permets de faire connaître, dès aujourd'hui les premiers résultats obtenus, afin de prendre date.

J'ai préparé d'abord les termes déjà connus de la série, afin d'en prendre exactement le pt. de fus.

Ensuite j'ai préparé trois nouvelles sulfamides: la propylsulfamide normale, l'isobutylsulfamide et l'isoamylsulfamide ainsi que les anilides correspondantes c'est à dire les produits de condensation des chlorures d'acides sulfoniques avec l'aniline.

Pour arriver à ces substances, j'ai fait réagir les chlorures des acides sulfoniques correspondants sur l'ammoniaque et sur l'aniline.

Les acides sulfoniques nécessaires à la préparation des chlorures ont été obtenus le plus souvent par l'oxydation du thiol par l'acide nitrique. Cependant l'acide méthylsulfonique a été obtenu par l'oxydation du bisulfure ($(CH_3)_2S_2$), afin d'éviter l'emploi du méthylthiol, si désagréable à manier par suite de sa volatilité et de son odeur repoussante.

Le composé éthylique a été préparé d'après la méthode de Mayer [1]) qui consiste à faire réagir l'éthylsulfate sodique sur le sulfite neutre de sodium en solution aqueuse concentrée sous pression et en le chauffant au bain d'air entre 110° et 120°.

La première sulfamide de la série, la méthylsulfamide, répondant à la formule $CH_3SO_2NH_2$ et son anilide la méthylsulfanilide $CH_3SO_2 . NH . C_6H_5$, ont été préparées par Gowan [2]), mais cet auteur ne donne aucun renseignement sur leur pts. de fus.

J'ai constaté que la première de ces substances fond à 90° et la seconde à 99°. Ensuite j'ai vérifié l'exactitude de la donnée de James [3]) sur le pt. de fus. de l'éthylsulfamide

---

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Tome XXIII. p. 909.

[2]) Journal für praktische Chemie. T. XXX, p. 280 et T. XXIX p. 280.

[3]) l. c. (2), T. XXVI, p. 384.

Digitized by Google

$C_2H_5 . SO_2NH_2$; ce corps fond bien à 58°, comme il est dit dans ce travail. Son anilide, après purification complète par cristallisations répétées dans un mélange d'eau et d'alcool, fond à 58°. Cette substance vient d'être préparée par AUTENRIETH et RUDOLPH [1]) qui lui assignent comme pt. de fus. 55°.

On remarque que l'éthylsulfanilide présente le phénomène de surfusion à un très haut degré. Cette propriété est d'ailleurs commune à toutes les sulfamides de cette série, et elle persiste aussi chez les anilides correspondantes.

Chlorure propylsulfonique $CH_3 . CH_2 . CH_2SO_2Cl$.

L'acide orthopropylsulfonique obtenu par l'oxydation du thiol a été converti en sulfonate potassique, et celui-ci en chlorure d'acide par l'action du pentachlorure de phosphore.

La réaction marche normalement et le produit de la réaction lavé et desséché a été soumis à la distillation; à la pression ordinaire il distille vers 180° mais en se décomposant en grande partie; sous pression réduite, il distille sans décomposition. Sous 15 m. m. son pt. d'éb. est à 80°—80°.5.

Un dosage de chlore a suffi pour identifier la matière.

Poids de matière employée: 0.509 gr.
Poids de AgCl obtenu 0.5287 gr. soit en chlore 0.1307.
Trouvé: Cl 25.34. Calculé pour $C_3H_7O_2SCl$: Cl 24.96.

La différence 0.38 peut-être un peu forte relativement à la teneur théorique, s'explique parce que ce chlorure possède la propriété de dissoudre très facilement du HCl qu'il est presque impossible de lui enlever totalement.

La densité de ce chlorure déterminée aux températures

---

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. T. XXXIV, p. 3481 (1901).

Digitized by Google

de 0°, 15° et 30°, rapportées à celle de l'eau à 4°, sont les suivantes:

$$D^{0}/_{4} = 1.2996$$
$$D^{15}/_{4} = 1.2826$$
$$D^{30}/_{4} = 1.2671$$

Ce chlorure est un liquide mobile possédant une odeur très piquante, il bout entre 77°.5 et 78° sous 13 m. m. de pression. Il brunit fortement à la lumière et se décompose; il ne réagit pas avec l'eau à froid, mais bien à chaud.

Propylsulfamide $CH_3 . CH_2 . CH_2SO_2NH_2$.

Le chlorure propylsulfonique, comme tous les chlorures d'acides, traité par l'ammoniaque, devait fournir l'amide correspondante, d'après la réaction:

$$C_3H_7SO_2Cl + 2\ NH_3 = C_3H_7SO_2NH_2 + NH_4Cl$$

Le mode opératoire général pour la préparation de toutes ces sulfamides a consisté à faire passer un courant de gaz ammoniac parfaitement sec, dans une solution pas trop concentrée du chlorure dans l'éther anhydre; la réaction donne lieu à un léger dégagement de chaleur, le chlorure ammonique insoluble dans l'éther se précipite, tandis que l'amide passe en solution. Après séparation du chlorure ammonique par filtration et évaporation de l'éther, on obtient un liquide épais, jaunâtre qui se prend en une masse cristalline si on le soumet à un froid suffisant. Cette substance dissoute dans l'éther anhydre, cristallise très facilement sous forme de longs prismes à croisements multiples. Elle fond à 52°.

L'analyse de cette substance nous a donné les résultats suivants, qui nous permettent de conclure à la formule $C_3H_7SO_2NH_2$:

0,3111 de subst. ont donné 0,3342 de CO_2 et 0,2085 d'eau.
Trouvé: C 29.29; H 7.42.
Calculé pour $C_3H_9O_2SN$: „ 29.23; „ 7.32.

Digitized by Google

Cette amide, comme toutes celles de la série, est très soluble dans l'eau et l'alcool, moins dans l'éther d'où elle cristallise bien; elle est soluble également dans le benzol à chaud; elle cristallise alors en feuillets.

L'hydrolyse que l'eau exerce sur les amides en général, n'a lieu ici qu'après une ébullition prolongée de plusieurs heures, mais en présence d'un acide ou d'un alcali, elle se fait naturellement, même à froid.

Cette substance est donc relativement stable.

Propylsulfanilide. $C_3H_7SO_2 . NH . C_6H_5$.

Cette substance a été obtenue par l'action du $C_3H_7SO_2Cl$ sur l'aniline.

$$C_3H_7SO_2Cl + 2\,C_6H_5NH_2 =$$
$$C_3H_7SO_2 . NH . C_6H_5 + C_6H_5NH_2 . HCl.$$

On opère de la façon suivante: On laisse couler goutte à goutte dans le chlorure d'acide, un peu plus que la quantité théoriquement nécessaire d'aniline bien pure; la réaction qui se fait avec dégagement de chaleur assez considérable, est achevée au bain-marie. Le produit de la réaction dissous dans le moins possible d'alcool est ensuite versé dans une grande quantité d'eau; l'anilide se précipite à l'état d'huile épaisse. Cette huile soumise pendant longtemps à un froid très intense finit par se prendre en cristaux qui se liquéfient dès qu'on les retire du mélange réfrigérant; cette substance est donc liquide à la température ordinaire. Toutes nos tentatives de purification par cristallisation ont échoué par suite de la grande fusibilité de cette substance (—10°). Nous l'avons purifiée autant que possible par des lavages à l'eau acidulée de HCl, pour enlever totalement le chlorhydrate d'aniline et l'aniline qui auraient pu rester emprisonnés dans la masse.

Digitized by Google

L'analyse de cette matière a donné les résultats suivants:

0.3713 gr. de subst. ont fourni 0.7449 gr. de CO_2 et 0.2233 d'eau.
Trouvé: C 54.7; H 6.67.
Calculé pour $C_9H_{13}O_2SN$: „ 54.23; „ 6.54.

La quantité un peu trop forte obtenue pour le carbone peut s'expliquer par cette circonstance que nous n'avons pu purifier rigoureusement cette substance.

Elle est soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau; elle fond à —10°.

Les composés isobutyliques et isoamyliques ont été obtenus par des réactions analogues à celle que nous venons de décrire pour les composés propyliques.

Les chlorures d'acides de ces composés ont déjà été préparés; seulement il reste une lacune à combler relativement à leur point d'ébullition.

Le chlorure isobutylsulfonique $C_4H_9SO_2Cl$ obtenu par Pauly [1]) est cité comme bouillant en se décomposant à 189°—191° sous la pression ordinaire. Sous pression réduite j'ai trouvé qu'il distille entre 79°.5 et 80° (sous 13 m. m.) sans décomposition.

On ne possédait d'autre part, aucune donnée sur le point d'ébullition du chlorure isoamylsulfonique [2]).

D'après mes déterminations son point d'ébullition sous la pression de 15 m. m. est compris entre 97°,5 et 98°.

On n'est pas mieux renseigné non plus sur les propriétés des sulfonates potassiques correspondants. J'ai constaté que ces substances sont beaucoup plus solubles dans l'alcool bouillant que les sels correspondants des trois premiers sulfonates de la série; cette grande solubilité permet de les purifier par cristallisation dans ce dissolvant.

Ces sels sont très stables et peuvent être chauffés jusque 140° sans être décomposés. Le premier l'isobutyl-sulfonate

---

[1]) Berichte. t. X. p. 942.

[2]) (Engelhardt) Journal für prakt. Chemie. 1864. p. 505.

Digitized by Google

ammonique se présente sous forme d'une masse cristalline déliquescente, très soluble dans l'eau et l'alcool, mais à peu près complètement insoluble dans l'éther anhydre; c'est le cas pour tous ces sulfonates: ils se précipitent très facilement à l'état cristallin quand on ajoute de l'éther à leur solution alcoolique. L'isobutylsulfonate ammonique cristallise avec de l'eau qu'il perd à 100°; il commence à fondre en se décomposant entre 190° et 200°.

Isobutylsulfamide $C_4H_9SO_2NH_2$.

Cette sulfamide, obtenue comme la précédente, est un liquide épais incolore; celui-ci devient une masse cristalline dans un mélange réfrigérant. Cette substance est légèrement déliquescente; elle fond à 14—16°. Elle est soluble dans l'alcool et l'éther.

L'analyse élémentaire a donné

0.3765 gr. de subst. 0.4806 gr. de CO_2 et 0.2753 d'eau.

Trouvé: C 34.8; H 8.1.

Calculé pour $C_4H_{11}O_2SN$: „ 35.0; „ 8.04.

C'est donc bien la sulfamide cherchée.

L'anilide correspondant à cette amide, c'est à dire l'isobutylsulfanilide $C_4H_9SO_2 . NH . C_6H_5$, obtenue comme il a été dit pour le terme précédent, se présente sous forme d'une huile épaisse cristallisant par refroidissement. Cette substance est extrêmement soluble dans l'alcool, l'éther, le benzol, le chloroforme; aussi est-il plus commode de la purifier en la faisant cristalliser de sa solution dans l'eau bouillante, bien qu'elle y soit très peu soluble; elle s'en sépare alors sous forme de longues et fines aiguilles blanches. Ces cristaux fondent à 38°—38°.5.

L'analyse de cette matière a donné:

0.2506 gr. de subst ont fourni 0.5178 gr. de CO_2 et 0.1632 gr. d'eau.

Trouvé: C 56.34; H 7.22.

Calculé pour $C_{10}H_{15}O_2SN$: „ 56.3; „ 7.05.

Digitized by Google

Isoamylsulfamide. $C_5H_{11}SO_2NH_2$.

De même que dans la préparation de l'amide précédente, l'action de l'ammoniaque sur le chlorure isoamylsulfonique a conduit à la formation d'un liquide incolore, sirupeux, qui introduit dans un mélange réfrigérant se prenait en une masse cristalline. Cette substance est moins déliquescente que la précédente; son pt. de fus. est de + 3°.

Soumis à l'analyse, ce produit a fourni les résultats suivants:

0.3138 gr. de subst. ont donné 0.4577 gr. de CO_2 et 0.2476 gr. d'eau.
Trouvé: C 39.77; H 8.76.
Calculé pour $C_5H_{13}O_2SN$: „ 39.69; „ 8.62.

De la comparaison de ces chiffres, il ressort que l'on a bien affaire à l'isoamylsulfamide.

Cette substance est très soluble dans l'alcool et l'éther, moins dans l'eau.

Son anilide, l'isoamylsulfanilide répondant à la formule $C_5H_{11}SO_2 . NH . C_6H_5$ a été obtenue suivant le même mode de préparation que la précédente.

Ses propriétés sont analogues à celles de l'isobutylsulfamide; elle a été purifiée également par cristallisation par refroidissement d'une solution aqueuse de ce corps. Elle fond à 42°.

L'analyse du produit cristallisé a donné:

0.2832 gr. de subst. ont fourni 0.6037 gr. de CO_2 et 0.1955 gr. d'eau.
Trouvé: C 58.13; H 7.66.
Calculé pour $C_{11}H_{17}O_2SN$: „ 58.11; „ 7.5.

On a donc bien affaire à la substance cherchée.

Il est à remarquer que la présence du soufre et de l'azote a été décélée qualitativement dans chacune de ces substances.

Conclusions.

Il a déjà été dit, au début de cette note, que les grands écarts des pts. de fus. des substances qui font l'objet

Digitized by Google

de ce travail, donnent un intérêt à leur mise au jour.

Les tableaux suivants donnent la récapitulation des résultats obtenus:

Normaux.	Méthylsulfamide	90°.	Méthylsulfanilide	99°.
	Ethyl „	58°.	Ethyl „	58°.
	Propyl „	52°.	Propyl „	—.10°.
Iso.	Isobutyl „	14—16°.	Isobutyl „	38°.
	Isoamyl „	3°.	Isoamyl „	42°.

Le premier tableau montre d'abord que chez les sulfamides le pt. de fus. va en diminuant du premier terme au dernier.

Remarquons toutefois qu'en général, les pts. de fus. des composés iso, ne peuvent être directement comparés à ceux des composés normaux; ces derniers fondant généralement à une température plus élevée que les premiers.

Si l'on représente graphiquement cette variation du pt. de fus. chez ces sulfamides, en prenant pour abscisses le nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule et pour ordonnées le pt. de fus. correspondant, on obtient deux portions de courbes distinctes représentées dans la figure I.

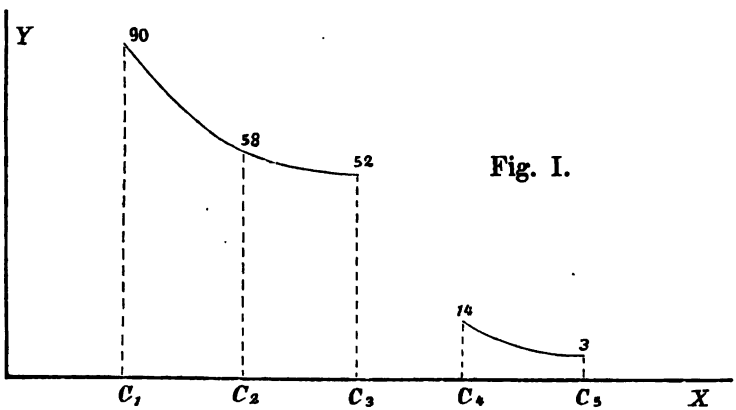


Fig. I.

D'après cette figure on est en droit de se demander si la courbe continuera à descendre pour les termes suivants de la série. Il est plus que probable que non, car en exami-

Digitized by Google

nant les courbes de fusibilité chez les sulfanilides correspondantes (Fig. II), on remarque que l'abaissement rapide des pts. de fus. des premiers termes est suivi, à partir du troisième, d'un relèvement considérable. Il est à supposer que pour les composés normaux suivants ce relèvement doit aussi avoir lieu, la courbe obtenue serait alors située au-dessus de celle des composés iso.

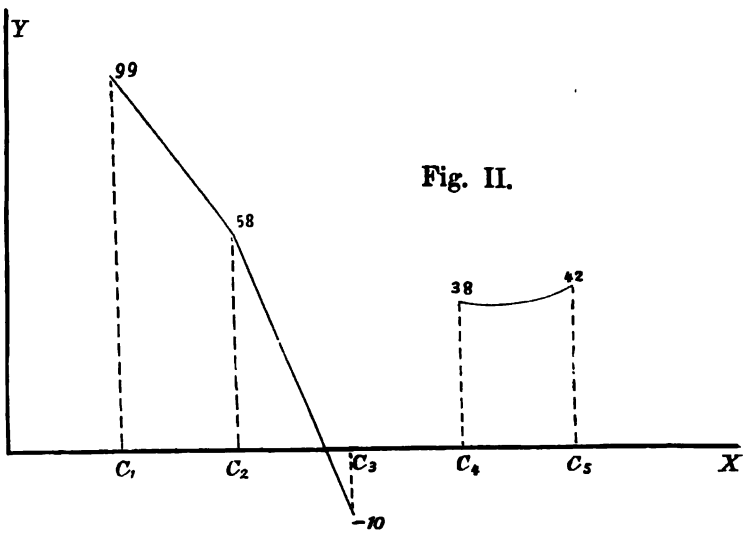


Fig. II.

Par analogie, on peut supposer que le même fait se présente chez les sulfamides seulement qu'ici le relèvement se produit plus loin, puisque la courbe qui représente les pts. de fus. des composés iso continue à descendre. La préparation des termes suivants de la série, serait donc intéressante à ce point de vue.

En traduisant graphiquement cette supposition, on aurait la figure III en admettant par hypothèse, que le relèvement de la courbe se produise à partir du cinquième terme:

D'ailleurs ce fait de l'abaissement du pt. de fus. jusqu'à un certain terme à partir duquel la courbe remonte, se présente dans certaines séries de corps carbonés. Ainsi les sulfamides de la série cyclique, montrent aussi une légère

Digitized by Google

tendance à l'abaissement du pt. de fus., lequel tendrait à se relever à partir du quatrième terme; mais l'analogie est beaucoup plus évidente chez certains composés de la

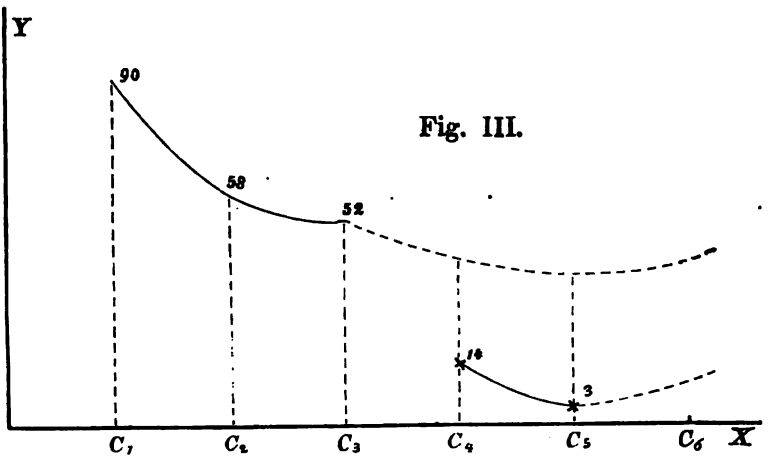


Fig. III.

série aliphatique, par ex. chez les thiolates de mercure et surtout chez les sulfones. Le tableau suivant le démontre suffisamment:

Thiolates.		Sulfones.		
$(CH_3S)_2Hg$	fond à 175°	Normaux	$(CH_3)_2SO_2$	fond à 109°
$(C_2H_5S)_2Hg$	„ „ 76°—77°		$(C_2H_5)_2SO_2$	„ „ 70°
$(C_3H_7)_2Hg$	„ „ 68°		$(C_3H_7)_2SO_2$	„ „ 29°—30°
			$(C_4H_9)_2SO_2$	„ „ 49°.5
		Iso	$(C_4H_9)_2SO_2$	„ „ 17°
			$(C_5H_{11})_2SO_2$	„ „ 31°

Il ressort de tout ceci que les écarts des pts. de fus. des substances étudiées, loin de constituer des anomalies, sembleraient au contraire montrer une fois de plus que, dans beaucoup de séries de composés aliphatiques, le point de fusion ne suit pas toujours, du premier terme au dernier, l'augmentation de la grandeur moléculaire, mais qu'il s'abaisse d'abord jusqu'à un certain niveau à partir duquel il se relève pour augmenter seulement alors avec le poids moléculaire.

Digitized by Google

D'ailleurs on sait que les études qui ont été faites jusqu à présent sur cette question, sont encore fort incomplètes; elles n'ont pas permis de formuler de loi générale, car, à côté de certaines séries où semble se manifester une certaine régularité, il s'en trouve d'autres où il existe une confusion complète.

Il n'est pas impossible que les écarts si considérables, observés dans certaines séries homologues, soient causés par des degrés de polymérisation différents.

Par exemple chez les sulfâmides reprises dans ce travail, un terme quelconque de la série, pourrait présenter, deux ou plusieur points de fusion différents, suivant l'état particulier d'agrégation de la substance. Il semblerait qu'il en soit ainsi pour l'isopropylsulfamide qui a deux points de fusion, l'un à 19° et l'autre à 60°. Toutefois par suite de résultats encore incomplets, nous devons réserver notre conclusion définitive.

Il est à espérer néanmoins que les résultats que fournira la continuation de ce travail jetteront quelque lumière sur cette question encore si obscure aujourd'hui.

En terminant cette note, qu'il me soit permis d'exprimer ici toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Spring pour la bienveillante attention avec laquelle il a suivi mes recherches et pour les excellents conseils qu'il a bien voulu me donner.

Janvier 1902.

Université de Liège, Institut de chimie générale.

Digitized by Google

87

Sur les sulfates thalleux,

PAR M. W. STORTENBEKER.

1. Sulfate neutre: Tl_2SO_4.

On doit la première description de ce sel à M.M. CROOKES [1]) et LAMY [2]) qui ont découvert le thallium et en ont étudié les principaux composés. Il cristallise en beaux prismes orthorhombiques, assez peu solubles dans l'eau. MM. VON LANG [3]), WERTHER [4]) et LAMY et DESCLOIZEAUX [5]) ont mesuré ces cristaux et ont prouvé que le sulfate thalleux est isomorphe avec ceux d'ammoniaque et de potassium.

En préparant quelques dérivés du thallium, j'ai trouvé en premier lieu que l'acide sulfurique libre exerce une influence assez considérable sur les cristaux du sulfate. Une petite quantité, p. e. une ou deux molécules d'acide pour chaque molécule du sulfate, semble favorable à leur développement: les cristaux deviennent plus grands, mais en même temps plus aiguisés. Au contraire, un grand excès d'acide entrave leur formation, de sorte qu'ils se développent

[1]) Chem. News, 8, 243 (1863).
[2]) Ann. Chim. Phys. (3) 67, 409 (1863).
[3]) Ann. 128, 76 (1863).
[4]) Journ. f. Pract. Ch. 92, 358 (1864).
[5]) Ann. Chim. Phys. (4) 17, 313 (1869).

Digitized by Google

plus lentement et qu'ils sont beaucoup plus solubles dans l'acide sulfurique dilué que dans l'eau pure. Ainsi on trouve pour les solutions coexistant avec le sulfate thalleux à 18°:

Molécules de:	Tl_2SO_4	H_2SO_4	H_2O
	1	—	600 [1])
	1	9.4	193

Dans un tel liquide, contenant environ 10 molécules d'acide, la forme des cristaux change simultanément; au lieu de prismes on obtient des tablettes, mais qui ne sont en réalité que des prismes fort aplatis.

D'un autre côté la même solution acide, seulement plus concentrée par l'évaporation, peut donner quelques autres composés thalleux, qui seront décrits ci-après.

---

2. Sulfate acide $Tl_3H(SO_4)_2$ ou $Tl_2SO_4 . TlHSO_4$.

Lorsqu'on abandonne la solution indiquée à elle-même, après l'avoir concentrée jusqu'à la moitié environ du volume primitif, il s'en sépare un amas de paillettes nacrées, très légères. Transportés dans l'eau pure ces cristaux se troublent, mais finissent par se dissoudre.

L'examen microscopique prouve qu'ils sont hexagonaux: Ils forment des hexagones souvent assez réguliers, sans influence sur la lumière polarisée parallèle; mais qui montrent la croix noire dans les rayons convergents, quoique en général leur ténuité ne permette pas qu'on voie les anneaux colorés. La double réfraction est négative.

Leur analyse présente quelques difficultés, parce qu'il est presque impossible de les purifier suffisamment de l'eau-mère dont la teneur en acide „libre" diffère beaucoup de celle des cristaux. Exprimés plusieurs fois entre des doubles de papier buvard, ils ont donné les résultats suivants:

---

[1]) M. Lamy trouva 583 pour la solubilité du sulfate thalleux à 18°.

Digitized by Google

Analyse. Ils sont anhydres. Un échantillon n'a perdu que 0.6 % de son poids par une dessiccation à 180°.

Le thallium fut pesé à l'état d'iodure [1]) dans un creuset-Gooch. Avant de le précipiter, j'ai dosé dans la solution préparée à cet effet l'acide sulfurique libre par voie de titrage.

	Calculé pour $Tl_2SO_4 . TlHSO_4$.	Calculé pour $Tl_2SO_4 . 2 TlHSO_4$.	Trouvé.	
Tl	76.0	73.8	75.1	75.3
H_2SO_4	6.1	8.9	6.8	6.9

Vu la cause perturbatrice indiquée plus haut, on peut s'attendre à trouver un peu plus d'acide „libre" et un peu moins de thallium, qu'il n'y en a effectivement dans les cristaux. Il faudra donc admettre que la formule adoptée est la plus probable.

Rappelons, en outre, qu'on connaît plusieurs sels analogues. D'abord le sel correspondant de potassium (monosymétrique) étudié par M. Marignac [2]) et d'ammonium (monosymétrique) [3]); puis le sel double: $K_3Na(SO_4)_2$ [4]) (hexagonal). Les deux premiers sont isomorphes; peut-être existe-t-il aussi des relations morphotropiques, car ils sont tous (y compris le sel thalleux) hexagonaux ou pseudo-hexagonaux [5]).

---

[1]) Voir pour cette méthode: Baubigny, C. R. **113**, 544 (1891); Long, Fres. Z. **30**, 342 (1891).

[2]) Ann. d. Mines (5), **9**, 7 (1856).

[3]) Ibid. (5) **12**, 39 (1857).

[4]) Penny. Phil. Mag. **10**, 401 (1855). Retgers. Zeitschr. f. Phys. Chem. **6**, 205 (1890).

[5]) Voir Retgers. Ibid. **8**, 35 (1891).

Digitized by Google

3. Sulfate acide, $TlHSO_4$.

Ce sel n'a été décrit qu'incomplètement. M. Carstanjen [1]) en a dit qu'il se précipite sous forme d'une poudre blanche, lorsqu'on ajoute un peu d'eau à la solution du thallium métallique dans l'acide sulfurique en excès; que le sel peut être fondu, mais qu'il se décompose à une température plus élevée, en développant des vapeurs d'acide sulfurique. Et puis: „Lorsqu'on le dissout dans l'eau pure, la solution donne après refroidissement le sulfate neutre. De l'eau-mère acide se séparent après quelques jours les cristaux très courts, épais, prismatiques du sulfate acide. Pendant la calcination, ils se comportent comme le sulfate acide indiqué plus haut."

On lui a attribué la formule $TlHSO_4 . 3 H_2O$, apparemment en se basant sur une analyse faite par M. van Oettinger et publiée dans une monographie assez rare [2]) que je n'ai pu consulter.

De la solution acide du sulfate thalleux, fortement concentrée au bain-marie, j'ai obtenu des plaques carrées, transparentes, douées d'un vif éclat, mais devenant opaques au contact de l'eau pure. Ils sont un peu hygroscopiques, fondent à 115°—120° et ont la composition $TlHSO_4$.

Analyse. Le sel est anhydre. Purifié de l'eau-mère en l'exprimant, il n'a perdu que 1.3 % de son poids par la dessiccation à 180°. (Perte calculée pour une molécule d'eau 5.6 %).

Dosage du thallium et de l'acide libre:

	Calculé pour $TlHSO_4$.	Trouvé.	
Tl	67.8 %	68.0	67.8
H_2SO_4	16.3	16.0	16.2

Les cristaux forment d'abord des plaques rhomboïdes fort minces dont l'angle obtus est trouvé égal à 92.8° ± 0.2.

[1]) Journ. f. Pract. Ch 102, 129 (1867).

[2]) On the combinations of thallium; Berlin. 1864.

Digitized by Google

Entre les nicols croisés, elles laissent passer dans chaque position un peu de lumière et font voir dans les rayons polarisés convergents la sortie d'un des deux axes optiques. Le plan des axes optiques partage en deux l'angle obtus du rhombe. Double réfraction négative.

Considérés comme des prismes très-aplatis parallèlement à la base, ces cristaux seraient donc clinorhombiques (monosymétriques) — ce qui est confirmé par le développement ultérieur. Car les plaques, quoique leur épaisseur ne croisse que lentement, se coiffent de pyramides quadrilatères, dont le sommet ne coïncide pas avec le centre des rhombes.

Le bisulfate de thallium paraît être dimorphe. Dans le même liquide, et en présence des cristaux décrits, des aiguilles prismatiques se sont montrées spontanément et se sont développées à côté d'eux, peut-être même à leurs frais. Soumis à l'analyse, elles m'ont donné:

Analyse. Le sel est anhydre. Traité comme les autres, il a perdu 1.4% de son poids par une dessiccation à 180°. Dosage du thallium et de l'acide libre:

	Calculé pour $TlHSO_4$	Trouvé.	
Tl	67.8	68.5	68.3
H_2SO_4	16.3	15.4	15.8

Les aiguilles ont donc aussi la composition $TlHSO_4$.

Ce sont des prismes quadrilatères, terminés d'une base. L'extinction a lieu parallèlement à l'arête du prisme; dans la lumière polarisée convergente l'aiguille, située sur une des faces, montre la sortie d'un des deux axes optiques. Le plan des axes optiques est perpendiculaire à l'arête du prisme, le signe de la double réfraction + (?). C'est donc probablement un prisme orthorhombique.

En comparant le sulfate thalleux acide au sel correspondant de potassium, on trouvera encore des analogies. Constatons d'abord qu'ils sont anhydres tous les deux. Quant à la forme cristalline, on connaît deux modifications du

Digitized by Google

bisulfate de potassium ($KHSO_4$): la forme ordinaire, orthorhombique, mésurée par M. Marignac [1]) et une autre, clinorhombique, difficile à obtenir et décrite par M. Wyrouboff [2]). Un examen plus complet devra décider la question de l'isomorphisme.

---

4. Calcination des sulfates.

On a encore tâché d'analyser un des sels décrits suivant la méthode de M. Browning [3]). Selon M. Browning le $TlHSO_4$ est stable à 230°, de sorte qu'il serait possible de doser les dérivés de thallium comme tel, en les chauffant avec un excès d'acide sulfurique à la température indiquée. Le sulfate acide ne se changerait en sulfate neutre qu'au rouge foncé; de cette manière on pourrait contrôler les résultats.

Cependant la température de 230° (220°—240°) que M. Browning prescrit, m'a paru trop basse pour chasser l'excès d'acide sulfurique, qui ne bout que vers 340°; et l'expérience a confirmé cette opinion. A 230° (étuve selon M. Victor Meyer, vapeur de quinoléine) l'acide sulfurique ne s'évapore du mélange qu' avec une extrême lenteur — et même en chauffant jusqu'à 290° (vapeur de diphénylamine), la méthode laisse à désirer quant à la rapidité de l'exécution. Il m'a paru en outre fort difficile d'atteindre un poids parfaitement défini — quoique le $TlHSO_4$ ne commence à se décomposer visiblement qu'à une température beaucoup plus élevée — de sorte que je ne saurais recommander cette méthode.

Quant au Tl_2SO_4 il y a quelque contradiction entre les observations de divers auteurs sur sa stabilité à une température élevée. Selon M. Crookes [4]) le poids d'un échan-

---

[1]) Ann. des Mines (5) 9, 6 (1856).
[2]) Bull. Soc. Min. 1884, 75; Z. f. Kryst. 11, 200.
[3]) Amer. J. of Science 9, 137; Z. f. Anorg. Ch. 23, 155 (1900).
[4]) l. c.

Digitized by Google

tillon de ce sel ne diminuerait point par le chauffage au rouge vif pendant huit heures. M. Carstanjen [1]) prétend au contraire que le sulfate, chauffé au chalumeau ou exposé à l'air pendant la calcination, se dédoublerait en oxyde thallique et SO_2 [2]). Pourtant tous les deux recommandent de doser le thallium sous cette forme. D'autre part M. Boussingault [3]) a constaté que le sulfate thalleux chauffé au blanc s'évapore sans être altéré.

J'ai obtenu les résultats suivants: en chauffant quelques cristaux du sulphate pur à une température qu'on élève graduellement, on les voit d'abord décrépiter, puis fondre, enfin s'évaporer; comme preuve il suffit de placer une flamme non-lumineuse près de l'ouverture du creuset: elle se colore en vert. Le résidu dans le creuset est entièrement soluble et sans influence sur le papier de tournesol: le sel ne s'est donc pas décomposé.

Au contraire — quand on calcine le sulfate thalleux pendant quelque temps en présence de l'acide sulfurique, à une température près de son point de fusion, il se colore en jaune, et notamment dans un creuset ouvert. Au premier abord on serait enclin à admettre la présence d'une trace de fer; je me suis convaincu qu'il n'y avait pas de fer. Après le refroidissement le liquide jaune se prend en une masse vitreuse, également jaune, mais qui donne dans l'eau une solution presque incolore. Pourtant cette solution contient un peu de sel thallique; ce dont on peut se convaincre par une addition de potasse caustique, qui en précipite l'oxyde brun, gélatineux Tl_2O_3, et par le précipité plûtot brun que jaune, produite par l'iodure de potassium. On peut en outre obtenir les mêmes phénomènes, seulement plus accentués, en ajoutant au sulfate fondu un

---

[1]) l. c.

[2]) M. Willm remarque à cet égard: fait difficile à admettre, ce peroxyde se décomposant à une température plus élevée (Dict. de Würtz)

[3]) C. R. 64, 1165 1867).

Digitized by Google

peu de chlorate de potassium, et puis quelques gouttes d'acide sulfurique. (Il va sans dire que l'on écarte à cet effet la flamme pendant quelques instants).

Le composé thallique formé est réduit à son tour par une élévation de la température — il est très remarquable de voir le sel devenu jaune redevenir blanc instantanément, quand on porte au rouge vif le creuset qui le renferme.

Pour doser le thallium sous forme de sulfate neutre, il convient de chasser d'abord la plus grande part de l'acide sulfurique en excès à une température aussi basse que possible, de chauffer ensuite le fond du creuset au rouge, et de répéter la dernière opération, jusqu'à ce que le poids soit devenu à peu près constant. Les résultats sont assez satisfaisants.

La Haye, Février 1902.

Digitized by Google

95

Recherches sur les dérivés nitrés aliphatiques

PAR *M.* THEOPHILE MOUSSET.

Sur quelques dérivés du nitro-isopentane primaire $(NO_2)CH_2 - CH_2 - CH < {CH_3 \atop CH_3}$ [1].

En 1895, M. LOUIS HENRY a étudié les paraffines nitrées dans leurs rapports avec les aldéhydes et trouvé, dans la combinaison réciproque de ces deux classes de composés, une méthode synthétique pour la préparation des alcools nitrés renfermant le système

$$\begin{array}{l} >C - (NO_2) \\ \quad | \\ >C - (OH) \end{array}$$

M. HENRY a appelé à l'existence, soit par lui-même, soit par ses élèves, des alcools nitrés aux divers étages de la série de carburation [2].

Je me suis occupé, à son invitation, des dérivés du nitro-isopentane primaire ${CH_3 \atop CH_3} > CH - CH_2 - CH_2(NO_2)$.

Je décrirai tout d'abord ce dérivé nitré lui-même, qui fut obtenu autrefois par VICTOR MEYER et STÜBER. Il m'a

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), n° 11, pp. 622—656, 1901.

[2]) Voir les Bull. de l'Acad. roy de Belgique, à partir de 1895.

Digitized by Google

paru intéressant d'en reprendre l'étude pour préciser certaines de ses propriétés.

Nitro-isopentane primaire

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH - CH_2 - CH_2(NO_2).$$

Le nitro-isopentane primaire [1]) peut s'obtenir par l'action de l'iodure d'isoamyle [2]) sur le nitrite d'argent.

La réaction de l'iodure d'isoamyle $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH - CH_2 - CH_2I$ sur le nitrite d'argent s'établit dès la température ordinaire et donne en dérivé nitré un rendement égal à 70 % de la quantité calculée.

Pour préparer cette paraffine nitrée, voici les conditions qui me paraissent avoir été les meilleures:

A 1 molécule-gramme de nitrite d'argent sec, on ajoute de l'éther jusqu'à ce que celui-ci surnage; on y introduit petit à petit 1 molécule-gramme d'iodure bouillant à température fixe. La réaction s'établit bientôt et dès la température ordinaire; lors de l'addition de la première portion d'iodure, il se produit une vive ébullition; celle-ci devient même tellement intense, que l'on doit refroidir. On agite

---

[1]) Deutsch. ch. Gesellsch., t. CLXXI, p. 22. — Bruhl, Zeitschrift für physikalische Chemie, t. XVI, p. 216.

[2]) J'ai préparé l'iodure d'isoamyle en chauffant au bain d'eau et au réfrigérant ascendant de l'iodure de sodium additionné préalablement d'alcool et du chlorure d'amyle bouillant fixe à 99°—101°, lequel j'ai également obtenu en chauffant au bain-marie, dans une ampoule de Wurtz, de l'alcool isoamylique saturé plusieurs fois d'acide chlorhydrique jusqu'à transformation complète.

L'iodure d'amyle que j'ai retiré de ces transformations distille à température fixe sous pression réduite et, sous la pression ordinaire, passe à 145°—147°.

De cette façon, j'ai pu éviter les transmutations possibles que peut subir ce corps lors de sa formation.

Digitized by Google

le tout avec soin afin de mieux garantir le contact entre les facteurs de la réaction, et cela dans un ballon surmonté d'un tube en verre faisant office de réfrigérant.

Lorsque toute la masse est presque entièrement introduite, on peut remarquer que l'intensité réactionnelle est déjà beaucoup diminuée; aussi faut-il chauffer doucement quelques instants au bain-marie et au réfrigérant ascendant. Après refroidissement, on décante les produits formés en solution dans l'éther. Quant à l'iodure d'argent, il est filtré à la trompe et lavé soigneusement plusieurs fois avec le même dissolvant. On sépare l'éther au bain d'eau et les produits formés sont distillés sous la pression ordinaire; ce qui passe au-dessous de 120° renferme du nitrite d'amyle, ébullition 99° et un peu d'eau.

Puis les portions de 120° à 165° renfermant le nitropentane et quelque peu d'iodure non transformé, sont fractionnées plusieurs fois et fournissent le nitro-isopentane $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH.CH_2.CH_2(NO_2)$ [1]) bouillant à 164° sous une pression de 763 m. m. Quant aux propriétés du nitro-isopentane, j'ai reconnu qu'elles sont à peu de chose près celles que lui a attribuées Victor Meyer.

C'est un liquide incolore, mobile, très réfringent, d'une odeur éthérée agréable.

Il bout à 164° sous une pression de 763 m. m., toute la colonne mercurielle étant dans la vapeur; d'après V. Meyer, à 164°, pression de 755 m. m., et à 64°—65°, pression de 21 m. m. [2])

Sa densité à l'état liquide est de 0.957 à 13°. V. Meyer a déterminé 0.9605 à $^{20}/_{4}$.

Il s'ensuit que le nitro-isopentane surnage à l'eau, où il est insoluble; il se dissout dans l'alcool et l'éther.

---

[1]) Le nitro-isopentane rectifié rougit encore un peu sous l'action de l'acide sulfurique; cela provient de traces d'iodure d'isoamyle n'ayant pas pris part à la réaction.

[2]) Bruhl, Zeitschrift für physikalische Chemie, t. XVI, p. 216.

Digitized by Google

Deux dosages d'azote selon la méthode de Kjeldahl ont donné les résultats suivants:

1° 0.1890 gr. de substance ont donné 11.36 % d'azote;
2° 0.2082 gr. de substance ont donné 11.28 % d'azote. La quantité théorique est égale à 11.96 %.

En ce qui concerne les propriétés chimiques du nitropentane, j'ai examiné:

A. Sa condensation avec les aldéhydes;
B. L'action du sodium et des corps halogènes;
C. L'action de l'alcool amyléno-méthylique pipéridique;
D. L'action des agents de réduction.

A. — *Condensation avec les aldéhydes aliphatiques.*

En sa qualité de dérivé nitré à chainon bihydrogéné $H_2C(NO_2)$, le nitro-isopentane jouit de la propriété de se condenser aux aldéhydes d'après la règle énoncée par M. L. Henry. Sa capacité de condensation égale „deux", condensation qui peut s'opérer en un ou en deux temps.

a) Avec une molécule d'aldéhyde, on obtient un alcool monoatomique mononitré;

b) Avec deux molécules d'aldéhyde, on obtient un glycol mononitré.

Je me suis occupé de l'étude des dérivés correspondant au méthanal $H_2C=O$ et à l'éthanal $H_3C.CH=O$.

Action du méthanal.

1° Avec une molécule de $H_2C=O$, on obtient le nitro(2)-isohexanol primaire

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH.CH_2.CH(NO_2).CH_2(OH).$$

Digitized by Google

Un mélange équimoléculaire de nitropentane et de méthanal, en solution aqueuse de 40 %, ne manifeste spontanément aucune réaction.

L'introduction d'un petit fragment de carbonate bipotassique, mieux encore d'un grain de KOH, suffit pour déterminer, dans la masse, un échauffement d'environ 25° à 30°.

Après refroidissement, on neutralise le carbonate potassique ou la potasse caustique par quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué; puis on extrait l'alcool nitré par l'éther; après expulsion de celui-ci, le produit brut est soumis à la distillation fractionnée, sous pression réduite.

Quelques rectifications fournissent le nitro-isohexanol primaire bouillant à la température de 141° sous une pression réduite de 32 m. m.

Le rendement en produit pur est de 75 %.

Lors de la distillation des dernières portions, le thermomètre monte d'environ 10° à 15° et il passe un produit qui se concrète sur les parois froides du récipient en formant une masse solide cristalline. C'est le résultat de l'addition de 2 molécules de méthanal, produit sur lequel je reviendrai plus loin.

Le nitro-isohexanol primaire est un liquide incolore, plus ou moins épais, d'une odeur désagréable et d'un goût amer, dont les vapeurs irritent la muqueuse de l'œil.

Il est insoluble dans l'eau, mais se dissout très bien dans l'éther et l'alcool. Sa densité, à l'état liquide à 13°, est 1.060.

Il n'est pas sans intérêt de comparer ce composé avec d'autres alcools nitrés isomères de celui-ci:

1° A celui provenant de l'action du nitrométhane sur l'aldéhyde isovalérique. Ce corps

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2\,.\,CH(OH)\,.\,CH_2(NO_2)$$

est un liquide ayant, à 14°, une densité égale à 1.025 et bouillant sous une pression de 38 m. m. à 127°—130°.

Digitized by Google

2° A celui provenant de l'action du nitro-isobutane sur l'aldéhyde acétique. Ce corps

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH.CH(NO_2).CH.(OH).CH_3$$

est un liquide ayant, à 13°, une densité égale à 1.0533 et bouillant sous une pression de 38 m. m. à 119°—122°.

La densité des simples alcools ordinaires en C_6, correspondant à ces alcools nitrés, est 0.8183 à 17°.

On voit ainsi que le remplacement d'un atome de H par (NO_2), en augmentant le poids moléculaire, augmente également la densité; cette augmentation est d'environ 0.207.

L'analyse du nitro-hexanol primaire a fourni les résultats suivants:

1° 0.2672 gr. ont donné 0.4791 gr. de CO_2 et 0.2123 gr. de H_2O;
2° 0.1753 gr. ont donné 0.3139 gr. de CO_2 et 0.1397 gr. de H_2O.

Trouvé:	C 48.90, 48.83;	H 8.83, 8.85;	N 9.15, 9.25
Calculé pour $C_6H_{13}O_3N$:	„ 48.98 ;	„ 8.84 ;	„ 9.52

Les propriétés du nitro-hexanol primaire tiennent à la présence des composants $HC.(NO_2)$ et $H_2C.(OH)$.

1° Composant nitré $HC.(NO_2)$.

Les propriétés de ce composant se rattachent les unes à l'hydrogène, les autres au radical nitryle NO_2.

a) Propriétés dérivant de l'hydrogène. — J'en mentionnerai deux: d'abord la faculté de se condenser une fois encore avec les aldéhydes, point sur lequel je reviendrai plus loin; ensuite le caractère acide.

Avec la soude caustique en solution alcoolique, le nitro-isohexanol dépose, par addition d'éther, une masse solide formée d'aiguilles onctueuses d'une parfaite blancheur. Lavé à l'éther et séché sur H_2SO_4, ce sel sodique répond à la formule $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH.CH_2.CNa(NO_2).CH_2(OH)$; il est insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool à chaud, très soluble dans l'eau.

La solution de ce sel sodique donne, avec les solutions

Digitized by Google

métalliques, des précipités analogues à ceux que produisent les dérivés à métal alcalin des nitro-paraffines inférieures:

$CuSO_4$	précipité	vert pomme;
$Hg(NO_3)_2$	„	jaune;
$Hg(NO_3)$	„	gris noirâtre;
$Pb(NO_3)_2$	„	blanc;
Fe_2Cl_6	„	brun (après coloration en rouge vif);
$AgNO_3$	„	grisâtre, puis réduction rapide et formation d'un miroir.

b) Propriétés relevant du radical nitryle $.NO_2$. — C'est la réduction de ce radical et sa transformation en NH_2.

J'ai soumis à l'action des agents de réduction le nitro-isohexanol $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH.CH_2.CH(NO_2).CH_2(OH)$.

J'ai d'abord employé la méthode de Béchamp, qui fut utilisée avec succès par V. Meyer [1]) pour transformer le nitro-éthane en dérivé aminé, à savoir le fer en présence de l'acide acétique aqueux.

L'introduction du nitro-isohexanol primaire, par petites portions, dans ce mélange détermine une réaction assez vive. Il est nécessaire de refroidir de temps en temps. La réaction est terminée alors que l'on cesse de percevoir l'odeur irritante de l'alcool nitré. 10 gr. de celui-ci ont nécessité environ 30 gr. de fer et le tout a été laissé en contact pendant environ vingt-quatre heures.

L'introduction d'une solution de soude caustique dans la masse liquide y détermine un précipité abondant d'hydroxyde ferrique, qui enveloppe l'alcool-amine mis en même temps en liberté. On filtre le tout à la trompe et on lave le précipité gélatineux avec un peu d'eau chaude.

Les eaux alcalines sont saturées par l'acide chlorhydrique et doucement évaporées pour en diminuer le volume.

---

[1]) Liebig's Annalen der Chemie, t. CLXXI, p. 22.

Digitized by Google

L'addition d'un fragment d'alcali en bâton chasse l'amine-alcool de son sel. On l'extrait de sa solution aqueuse à l'aide de l'alcool en présence du carbonate potassique.

L'expulsion de l'alcool par distillation laisse l'amine-alcool à l'état d'hydrate.

Le peu de produit que j'ai retiré de cette opération ne m'a pas permis de le purifier. Par la distillation, j'obtins un produit bouillant vers 190° sous la pression ordinaire.

J'ai ensuite réalisé la réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique aqueux. On opère comme il est indiqué précédemment, mais vu l'insolubilité de l'alcool nitré dans l'acide chlorhydrique aqueux, il a fallu le dissoudre dans l'alcool; puis, pour saturer l'acide chlorhydrique et décomposer le sel stanneux, j'ai remplacé les alcalis par du carbonate potassique. Pendant cette opération, j'ai constaté le dégagement d'un gaz excitant vivement le larmoiement.

Les rendements de ce procédé sont meilleurs et s'élèvent à 13 % environ.

Enfin, j'ai réalisé la réduction par l'eau et l'amalgame aluminique, et dans cette opération, j'ai fait réagir soit l'alcool nitré par petites portions sur l'amalgame, soit petit à petit l'amalgame sur l'alcool nitré, ce qui est mieux. Dans les deux cas, celui-ci est dissous dans l'alcool. Cette méthode m'a donné les rendements les plus avantageux.

On opère comme il a été indiqué précédemment, sauf qu'ici la réaction se passant en solution neutre, le précipité d'hydroxyde aluminique formé est filtré, et le liquide filtré est acidulé par l'acide chlorhydrique. On continue l'opération comme il a été indiqué tout d'abord.

L'analyse de l'isohexanol-amine 1—2

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2\,.\,CH(NH_2)\,.\,CH_2(OH)$$

ainsi obtenue a fourni les résultats suivants:

1° 0.1775 gr. ont donné 0.3988 gr. CO_2 et 0.2051 gr. H_2O;

2° 0.2005 gr. ont donné 0.4512 gr. CO_2 et 0.2312 gr. H_2O.

Trouvé: C 61.28, 61.38; H 12.83, 12.81; N 11.91, 11.94

Calculé pour $C_6H_{15}ON$: „ 61.53 ; „ 12.82 ; „ 11.96.

Digitized by Google

L'isohexanol-amine constitue un liquide incolore, plus ou moins épais, d'une odeur fade de poisson, d'une saveur très piquante, d'un arrière-goût nauséabond.

Sa densité à l'état liquide est égale, à 13°, à 0.9173.

Elle bout fixe sous la pression de 768 m. m. à 198°—200°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

L'isohexanol-amine se dissout aisément dans l'eau en s'échauffant et en produisant, suivant toute vraisemblance, un hydrate; elle se dissout également dans l'alcool en toutes proportions; mais elle est peu soluble dans l'éther.

L'isohexanol-amine cumule dans sa molécule les propriétés des alcools et des amines.

I. — Le chlorure de benzoyle $C_6H_5 . COCl$ en présence des alcalis libres — réaction de Baumann-Schotten — permet de mettre en un coup ces caractères en évidence. On en obtient le dérivé dibenzoïque

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH . CH_2 . \underset{\underset{CH_2 . O(CO . C_6H_5)}{|}}{CH} . NH(CO . C_6H_5)$$

qui cristallise en lames minces très solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther, insolubles dans l'eau.

Ce corps fond à 124°—125°.

Deux dosages d'azote ont donné 4.12 et 4.17 %; calculé pour $C_{20}H_{23}O_3N$: 4.30 % d'azote.

II. — Le chlorhydrate de l'isohexanol-amine 1—2 s'unit au chlorure platinique pour former un sel jaune, très peu soluble dans l'éther, plus soluble dans l'alcool et soluble dans l'eau.

J'y ai trouvé 30.12 % et 30.02 % de platine; la formule

$$\left(\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH . CH_2 . CH . \underset{\underset{H\ Cl}{\wedge}}{NH_2} . CH_2 . OH\right)_2 PtCl_4$$

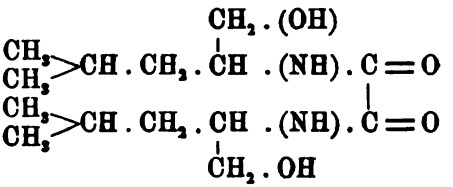
en demande 30.17 %.

Digitized by Google

III. — L'isohexanol-amine fait la double décomposition avec l'oxalate d'éthyle et fournit un beau corps cristallisant en fines aiguilles d'une parfaite blancheur. Il est peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool, surtout à chaud, insoluble dans l'eau, fusible à 90°—100°.

Le dosage d'azote a fourni 9.30 et 9.38 %:

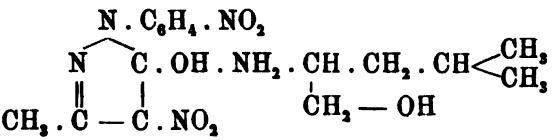
La formule



en demande 9.72 %.

IV. — L'acide picrolonique, qui est le produit nitré du phényl-méthyl-parazolone — réactif de M. Knorr — présenté en solution alcoolique, s'unit comme tel à l'isohexanol-amine 1—2 pour former un beau sel jaune se décomposant vers 245°—247°, très peu soluble dans l'éther et l'alcool.

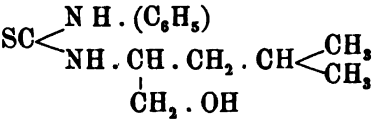
Sa formule



demande 19.60 % d'azote.

J'ai trouvé: 19.45 et 19.62 %.

V. — L'isohexanol-amine 1—2 s'ajoute au sévénol phénylique $SC.(N.C_6H_5)$ pour donner un dérivé thio-uréique qui répond à la formule



C'est un corps sirupeux, incristallisable, soluble à chaud dans l'alcool, l'éther et l'acétone, insoluble dans l'eau. Un dosage d'azote dans ce corps a fourni 10.51 % de cet élément; la formule en demande 11.11 %.

Digitized by Google

2° Composant alcool $CH_2 . (OH)$.

La fonction alcool du nitro-hexanol primaire.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH . CH_2 . CH(NO_2) . CH_2 (OH)$$

est mise en évidence par l'action du pentachlorure de phosphore et par celle du chlorure d'acétyle.

Chloro-nitro-isohexane 1—2

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH . CH_2 . CH(NO_2) . CH_2Cl.$$

Le pentachlorure de phosphore réagit d'une façon très vive sur le nitro-isohexanol, dès la température ordinaire. Il se dégage abondamment de l'acide chlorhydrique. On introduit par petites portions l'alcool nitré dans un excès de pentachlorure de phosphore.

La réaction étant terminée, la masse refroidie apparaît avec une couleur bleu verdâtre; on la soumet à l'action de l'eau pour détruire l'oxychlorure de phosphore.

Le liquide a été soumis à la distillation. Le dérivé chloronitré formé se présente alors sous forme d'une huile insoluble et plus dense que l'eau. On l'a desséchée sur du chlorure de calcium, puis rectifiée.

Le chloro-nitro-isohexane pur

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH . CH_2 . CH(NO_2) . CH_2Cl$$

constitue un liquide limpide, légèrement verdâtre, très mobile, dont les vapeurs irritent fortement les muqueuses de l'œil, d'une odeur désagréable et d'un goût piquant. Il bout sous la pression ordinaire à la température de 209°—210°, mais dès lors il se décompose légèrement en dégageant de l'acide chlorhydrique; il est totalement insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool.

Digitized by Google

Sa densité à l'état liquide est 1.090 à 18°.

La densité de vapeur, déterminée par la méthode de Hofmann, a donné les résultats suivants:

Subst. 0.0242 gr., press. 763 m. m., mercure soulevé 671 m. m., tens. de la vap. 72 m. m., vol. de la vap. 65.5 c c., temp. 184°.

Ce qui corrrespond à 5.21. La densité théorique est 5.70.

Le dosage de l'azote a fourni 8.29 et 8.48 %.

Celui du chlore:

0.1232 gr. donnent 0.1050 gr. AgCl, 0.1203 gr. donnent 0.1022 AgCl. Trouvé: 21.09 et 21.04. Calculé pour $C_6H_{12}O_2NCl$: 21.45.

Ethanoate du nitro-isohexanol 1—2

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.CH(NO_2).CH_2(O.CO.CH_3).$$

Le chlorure d'acétyle, mis en présence du nitro-isohexanol primaire, réagit avec une telle violence dès la température ordinaire, qu'il est nécessaire de refroidir et d'introduire le chlorure dans l'alcool par petites portions. Il se produit un dégagement abondant d'acide chlorhydrique.

Cette réaction donne d'excellents résultats et se fait instantanément.

Le produit brut forme une huile légèrement colorée en bleu verdâtre. On le lave à l'eau en présence de $KHCO_3$. Desséché sur $CaCl_2$ et soumis à la distillation fractionnée sous pression réduite, il donne l'éthanoate du nitro-isohexanol bouillant à 145° sous la pression de 40 m. m.

Cet acétate constitue un liquide plus ou moins jaunâtre, dont la densité à l'état liquide est 1.059 à 13°; d'une odeur désagréable, mais peu prononcée; d'une saveur brûlante; insoluble dans l'eau, se dissolvant très bien dans l'alcool et l'éther.

Le dosage d'azote a fourni les résultats suivants:

Trouvé: 7.30 et 7.05. Calculé pour $C_8H_{15}O_4N$: 7.40.

Digitized by Google

Comme je l'ai signalé plus haut, le nitro-isohexanol primaire $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH.CH_2.CH.(NO_2).CH_2.(OH)$ est isomère avec le nitro-isohexanol 1—2

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH.CH_2.CH.(OH).CH_2.(NO_2).$$

(Ébullition 127°—130°, pression 28 m. m.)

Ce corps a été obtenu par M. L. Henry [1]) d'après la méthode générale de préparation des alcools nitrés, par la condensation de l'aldéhyde isovalérique

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH.CH_2.CHO$$

avec le nitro-méthane $CH_3(NO_2)$.

J'ai soumis aussi cet alcool nitré à la réduction, afin de connaître quelle influence pouvait exercer sur la volatilité, dans les amines-alcools, la transposition des chaînons $>\underset{|}{C}.NH_2$ et $>C.(OH)$.

J'ai mis en œuvre la méthode employée avec succès dans le cas précédent, à savoir l'eau en présence de l'amalgame aluminique.

Celui-ci est introduit petit à petit dans la solution de l'alcool nitré dans l'alcool aqueux. Pour réaliser cette réaction, j'ai employé 50 grammes de nitro-isohexanol 1—2. Les choses se passent comme il a été indiqué précedemment. Le rendement de l'opération est d'environ 40 %.

Quelques distillations fractionnées exécutées avec soin m'ont fourni l'isohexanol-amine primaire

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH.CH_2.CH.(OH).CH_2.(NH_2),$$

à l'état anhydre et bouillant sous la pression de 765 millimètres à 198°—200°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

---

[1]) Voir L. Henry, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, à partir de 1895.

Digitized by Google

On voit que la transposition des chaînons alcool et amine n'exerce aucune influence, à cet étage du moins, sur la volatilité de la molécule totale.

L'analyse de cet amine-alcool a fourni les chiffres suivants:

I. 0.1523 gr. ont donné 0.3480 gr. de CO_2 et 0.1748 gr. de H_2O;
II. 0.1627 gr. ont donné 0.3658 gr. de CO_2 et 0.1888 gr. de H_2O.

Trouvé: C 61.44 et 61.34; H 12.76 et 12.90; N 11.61, 11.54 et 11.71.

Calculé pour

$C_6H_{15}ON$: „ 61.53 ; „ 12.82 : „ 11.96.

L'isohexanol-amine 2 primaire constitue un liquide incolore, d'une consistance plus ou moins épaisse, d'une odeur fade de marée, d'une saveur caustique très prononcée et d'un arrière-goût nauséabond.

Sa densité à l'état liquide est égale, à 17°, à 0.890.

Il se dissout aisément dans l'eau pour former un hydrate; il est très soluble également dans l'alcool, mais moins dans l'éther ordinaire.

Cet amine-alcool jouit également des propriétés des alcools et des amines.

I. — Avec le chlorure de benzoyle $C_6H_5 . COCl$ en présence des alcalis libres, il fournit le dérivé dibenzoïque

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH . CH_2 . \underset{\underset{CH_2 . NH . (CO . C_6H_5)}{|}}{CH} . O . (CO . C_6H_5)$$

isomère de celui obtenu à l'aide de l'isohexanol-amine 1—2.

Ce corps cristallise en très belles lames, très solubles dans l'alcool, surtout à chaud, moins solubles dans l'éther et pour ainsi dire insolubles dans l'eau. Il fond à 128°.

Le dosage de l'azote a donné: 4.08 et 4.14 %
Calculé pour $C_{20}H_{23}O_3N$: 4.30 %.

II. — Le chlorhydrate de l'isohexanol-amine primaire s'ajoute au chlorure de platine pour former un sel jaune, assez soluble dans l'eau, moins soluble dans l'éther et l'alcool. La formule de ce corps,

$$\left[\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH . CH_2 . CH . (OH) . CH_2 . NH_2HCl\right]_2PtCl_4,$$

Digitized by Google

Jd 21

demande 30.17 % de platine. J'en ai trouvé 30.13 % et 29.92 %.

III. — L'isohexanol-amine primaire s'ajoute à l'acide picrolonique pour former un beau sel cristallisable en fines paillettes, peu solubles dans l'éther et l'alcool.

Il se décompose vers 240°—243°.

Le dosage d'azote a donné 19.49 et 19.57 %. Calculé pour $C_{16}H_{23}O_6N_5$: 19.60 %.

IV. — L'oxalate d'éthyle fait aussi la double décomposition avec cet amine-alcool. Je ne suis pas parvenu à faire cristalliser le produit qui en résulte.

2° Condensation du nitro-isopentane primaire avec deux molécules de méthanal.

Le résultat de cette synthèse est l'isopropyl-glycol isobutylénique mononitré

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2\,.\,C(NO_2)\!<\!\begin{matrix}CH_2(OH)\\CH_2(OH)\end{matrix}$$

Ce produit peut s'obtenir, en partant du nitro-isopentane primaire, de deux façons:

a) Directement en condensant le dérivé nitré avec deux fois le méthanal $H_2C=O$.

b) Indirectement par l'addition du méthanal au nitrohexanol, produit d'une première condensation.

Méthode directe. — Dans une opération où j'ai mis en présence 10 gr. de nitro-isopentane et 13 gr. de méthanal à 40 %, ce qui correspond à 2 mol. d'aldéhyde pour 1 mol. de dérivé nitré, le tout sous l'action d'un grain de K_2CO_3 comme agent excitateur, la température s'est élevée de 22° à 50°.

Dans la solution aqueuse, après addition d'acide chlorhydrique pour neutraliser le carbonate potassique, apparaît

Digitized by Google

le glycol formé sous forme d'une masse blanche. La masse épuisée par l'éther, après évaporation de celui-ci à l'air, a laissé déposer des cristaux de ce glycol d'un poids égal à 15 gr.

Méthode indirecte. — La fixation de 1 molécule de méthanal sur le nitro-isohexanol primaire n'est accompagnée que d'un dégagement de chaleur peu appréciable.

Les rendements que j'ai obtenus par ce procédé ont été excellents, comme avec la méthode directe.

Le glycol isopropyl-isobutylénique mononitré est un beau corps solide, parfaitement blanc, cristallisant en aiguilles onctueuses; celles-ci fondent en tube mince à 98° et sont très solubles dans l'alcool et l'éther.

Le dosage de l'azote a fourni 7.43 et 7.75 %. Calculé pour $C_7H_{15}O_4N$: 7.91 %.

Un composé isomère de celui-ci résulte de la fixation du méthanal, une fois, sur le nitro-1-isohexanol-2

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2\,.\,CH(OH)\,.\,CH_2(NO_2)$$

et répond à la formule

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2\,.\,CH(OH)\,.\,CH(NO_2)\,.\,CH_2(OH).$$

Ce corps fond à 103°—104°.

Action de l'éthanal.

Il en résulte un nitro-3-isoheptanol de la formule

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2\,.\,CH(NO_2)\,.\,CH(OH)\,.\,CH_3.$$

Il semble que la réaction de l'éthanal CH_3-CHO, en solution aqueuse, sur le nitro-isopentane primaire, est moins nette que celle du méthanal, car il se forme une certaine

Digitized by Google

quantité d'un produit sirupeux, indistillable et incristallisable.

J'ai pu cependant conduire l'opération à bonne fin de la manière suivante:

On fait tout d'abord un mélange équimoléculaire de dérivé nitré et d'aldéhyde acétique en solution aqueuse à 45 %. On y introduit comme agent excitateur un fragment de K_2CO_3.

J'ai constaté que la température s'est élevée seulement de 24° à 35°, et après que la masse eut été épuisée par l'éther, je remarquai, lors de la distillation, que peu ou presque rien du produit était entré en réaction; aussi l'opération fut-elle recommencée.

Je remplaçai la parcelle du carbonate potassique par un petit fragment de potasse caustique. Le thermomètre monta rapidement jusqu'à 52°, point qu'il n'a pas dépassé.

Après addition de quelque peu d'acide chlorhydrique étendu, la masse fut épuisée par l'éther; après expulsion de celui-ci, j'obtins le nitro-isoheptanol, bouillant à 132° sous 30 m. m. Le rendement de l'opération est d'environ 60 %.

Le nitro-heptanol est un liquide incolore, d'une odeur très faible, d'une saveur désagréable et piquante, soluble dans l'éther et l'alcool, insoluble dans l'eau.

Sa densité, à l'état liquide, est 1.020 à 13°.

L'analyse de ce corps a fourni les résultats suivants:

I. 0.1735 gr. ont donné 0.3311 gr. de CO_2 et 0.1450 de H_2O;
II. 0.1325 gr. ont donné 0.2531 gr. de CO_2 et 0.1115 de H_2O;

Trouvé:	C 52.05 et 52.10;	H 9.26 et 9.35;	N 8.95 et 9.04;
Calculé pour $C_7H_{15}O_3N$:	„ 52.18	; „ 9.32	; „ 9.39.

Produit mixte dérivé du méthanal et de l'éthanal.

Condensation du nitro-isopentane avec le méthanal et l'éthanal simultanément. Ce produit répond à la formule

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH . CH_2 . \underset{\underset{NO_2}{|}}{C} < \begin{matrix} CH_2 . (OH) \\ CH(OH) . CH_3 \end{matrix}$$

Digitized by Google

Ce glycol nitré en C_8 est assez difficile à dénommer. C'est le dérivé isobutyliqye du butane-diol-1-3-mononitré,

$$\begin{array}{l} CH_2 . OH \\ | \\ (NO_2)C . CH_2 . CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \\ CH . (OH) \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Je l'appellerai provisoirement nitro-iso-octanediol.

En partant du nitro-isopentane, ce produit peut s'obtenir:

a) Soit par la condensation du méthanal avec le nitro[3]-isoheptanol[2];

b) Soit par la condensation de l'éthanal avec le nitro-isohexanol primaire.

Ces deux méthodes ont été employées.

a) A un mélange équimoléculaire de nitro-isoheptanol et de méthanal à 40 % est ajouté un fragment de KOH; la réaction s'établit après quelque temps, par l'agitation de la masse: la température s'élève de 20° à 35°; la réaction se fait suivant l'équation

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH . CH_2 . CH(NO_2) . CH(OH)\alpha . CH_3 + CH_2 = O$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH . CH_2 . C(NO_2) < \begin{matrix} CH\ (OH)\alpha . CH_3 \\ CH_2(OH). \end{matrix}$$

En soumettant ce mélange au traitement indiqué plus haut, j'ai recueilli un produit sirupeux que je ne suis pas parvenu à faire cristalliser et qui, distillé sous une pression de 40 m. m., s'est décomposé alors que le thermomètre marquait 180°.

C'est un corps soluble dans l'éther, l'alcool et la ligroïne.

b) La condensation de l'éthanal avec le nitro-isohexanol primaire pour donner

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH . CH_2 . C(NO_2) < \begin{matrix} CH_2 . (OH)\alpha \\ CH . (OH)_3 . CH_3 \end{matrix}$$

a été réalisée dans les mêmes conditions que ci-dessus, sans plus de succès quant au produit lui-même.

Digitized by Google

B. — *Action du sodium et des corps halogènes sur le nitro-isopentane primaire.*

I. — Dérivé monosodé du nitro-isopentane

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2\,.\,CH\!<\!\begin{matrix}Na\\NO_2\end{matrix}.$$

Le nitro-isopentane réagit très facilement avec la soude et la potasse caustiques; un hydrogène du groupement $H_2C\,.\,(NO_2)$ est remplacé par le métal alcalin.

Si l'on opère en solution aqueuse, la réaction ne se manifeste que par un dégagement assez vif de chaleur. Le sel potassique et le sel sodique sont en effet très solubles dans l'eau. En solution alcoolique, au contraire, surtout avec l'éthylate sodique, il se forme un léger précipité. Le sel sodique est assez soluble dans l'alcool; l'addition de l'éther, où il est totalement insoluble, en détermine la précipitation sous forme d'une poussière blanche.

Le dosage du sodium dans le sel, par sa transformation en sulfate, a donné 16.10 %, tandis que la formule

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2\,.\,CH\!<\!\begin{matrix}Na\\NO_2\end{matrix}$$

demande 16.56 % de cet élément.

Ce corps réagit intensément avec le chlorure d'acétyle. J'espérais obtenir ainsi une acétone mononitrée de la formule $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2\,.\,CH(NO_2)\,.\,CO\,.\,CH_3$.

Je ne puis constater ici que l'insuccès de cette réaction.

II. — Chloro-nitro-isopentane aldéhydique

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2\,.\,CH\!<\!\begin{matrix}Cl\\NO_2\end{matrix}.$$

Quand on fait passer dans la solution aqueuse du sel sodique du nitropentane, un courant de chlore gazeux, il

Digitized by Google

se produit un notable échauffement et en même temps il se forme une huile d'un blanc verdâtre qui surnage tout d'abord, puis se précipite.

Cette huile décantée, lavée plusieurs fois à l'eau, puis séchée sur du chlorure de calcium, peut être rectifiée sous la pression ordinaire.

Le rendement de l'opération est presque théorique.

Le chloro-nitro-isopentane ainsi obtenu est un liquide incolore, très mobile, qui attaque vivement les muqueuses de l'œil, d'une saveur piquante, d'une odeur peu prononcée, agréable.

Il est insoluble dans l'eau, au fond de laquelle il tombe; soluble dans les alcalis, l'éther et l'alcool.

Sa densité, à 13°, est 1.177.

Il bout à 178° sous 750 m. m., toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

La méthode de Hofmann a donné 5.15 pour la densité de vapeur de ce corps.

Subst. 0.0257 gr., press. 761 m. m., merc. soulevé 690 m. m., tens. de la vap. 71 m. m., vol. de la vap. 64 c. c., temp. 130°.

La densité théorique est 5.23.

Le dosage du chlore dans ce corps a fourni les résultats suivants:

I. 0.1704 gr. ont donné 0.1644 gr. AgCl; II. 0.1511 gr., 0.1408 gr. AgCl; III. 0.1060 gr., 0.0944 gr. AgCl.

Trouvé: 23.40, 23.06, 23.21 %. Calculé pour $C_5H_{10}O_2NCl$ 23.43 %.

III. — Bromo-nitro-isopentane

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2\,.\,CH\!<\!\begin{matrix} Br \\ NO_2 \end{matrix}.$$

Dans du brome additionné d'eau, j'ai introduit par petites portions le sel sodique du nitro-isopentane. L'échauffement produit par la réaction est suffisamment intense pour que

Digitized by Google

l'on doive refroidir. Il se dépose une huile lourde que l'on décante; celle-ci, lavée plusieurs fois à l'eau, est séchée sur du chlorure de calcium. Le rendement est pour ainsi dire intégral.

Le bromo-nitro-isopentane soumis à la distillation fractionnée bout à 119°—120° sous 80 m. m. et à 110° sous 60 m. m.

Ce composé constitue un liquide mobile, devenant légèrement rougeâtre à la lumière, attaquant la peau et dont les vapeurs excitent le larmoiement. Il a une saveur très piquante et brûlante.

Il se dissout très bien dans l'éther et l'alcool, mais il est insoluble dans l'eau.

Sa densité à l'état liquide est 1.453 à 13°.

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 6.64; la formule exige 6.77.

Subst. 0.0304 gr., press. 763 m. m., merc. soulevé 701 m. m., tens. de la vap. 62 m. m., vol. de la vap. 64 c. c., temp. 130°.

Dosage de l'azote 0.1314 gr. ont donné 8 c. c. d'azote à 10° et 765 m. m. (méthode Dumas).

Dosage du brome:

0.1246 gr. ont donné 0.1199 AgBr, 0.2360 gr., 0.2252 AgBr.
Trouvé: N 7.29; Br. 40.95 et 40.67 %.
Calculé pour $C_5H_{10}O_2NBr$: „ 7.24; „ 40.82.

IV. — Condensation du chloro-nitro-isopentane avec le méthanal.

Chloro-nitro-isohexanol primaire

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2\,.\,C\!<\!\begin{matrix} Cl \\ NO_2 \end{matrix}\,.\,CH_2(OH)$$

Le chloro-nitro isopentane étant monohydrogéné dans son composant actif, sa capacité de condensation est seulement égale à 1, suivant la règle formulée par M. L. Henry.

Digitized by Google

On a mélangé des quantités équimoléculaires de chloro-nitro-isopentane et de méthanal en solution aqueuse à 40 %. La réaction est déterminée par l'addition d'un petit fragment de KOH. Par l'agitation, la masse s'échauffe progressivement d'environ 15°.

On extrait le chloro-nitro-hexanol formé à l'aide de l'éther.

Je n'ai pas été à même d'étudier complètement ce produit, ayant eu le malheur de perdre toute la quantité que j'en possédais, le ballon qui le renfermait s'étant brisé lors de la distillation.

V. — Condensation du bromo-nitro-isopentane avec le méthanal.

Bromo-nitro-isohexanol primaire

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2\,.\,C\!<\!\begin{matrix} Br \\ NO_2 \end{matrix}\,.\,CH_2\,.\,OH.$$

Le bromo-nitro-isopentane a, comme le dérivé chloré, une capacité de condensation égale à 1.

Dans une opération où l'on a mélangé des quantités équimoléculaires du dérivé bromo-nitré et du méthanal en solution aqueuse à 40 %, après introduction de quelques fragments de carbonate potassique, la température s'est élevée aussi d'environ 15°, et une huile lourde, jaunâtre s'est déposée. La rectification du produit s'est faite sous pression réduite; le produit a distillé à 159°—161° sous 55 m. m.

Le bromo-nitro-isohexanol primaire est un liquide mobile, plus ou moins coloré en brun, d'une saveur brûlante, d'une odeur piquante, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther.

Sa densité à l'état liquide est 1.461 à 13°.

Le dosage du brome a donné les résultats suivants:

I. 0.1700 gr. ont donné 0.1405 gr. AgBr; II. 0.1858 gr., 0.1604 gr. AgBr. Trouvé: 35.15 et 35.09 %. Calculé pour $C_6H_{12}O_3NBr$: 35.40.

Digitized by Google

C. — *Action de l'alcool méthylique amido-pipéridique*

$$H_2C<^{OH}_{N=C_5H_{10}}.$$

Comme il ressort des études M. L. Henry [1]) sur les paraffines nitrées, les atomes d'hydrogène qui sont fixés sur le même carbone que le groupement (NO_2) possèdent la propriété de faire la double décomposition avec l'alcool méthylique amido-pipéridique

$$H_2C<^{OH}_{N.C_5H_{10}}$$

qui s'obtient par l'addition de la pipéridine $HN=(C_5H_{10})$ au méthanal.

Lorsque l'on fait réagir le nitro-isopentane primaire sur ce composé, deux molécules de ce dernier réagissent sur une molécule de composé nitré.

De fait, lors de l'addition du nitro-isopentane à cet alcool refroidi, il s'établit une réaction lente, qu'une légère élévation de température accélère.

Le liquide se trouble par suite de la formation d'eau et se sépare en deux couches, dont l'inférieure, dissoute dans l'éther et spontanément évaporée à l'air, se prend après peu de temps en de beaux cristaux, d'une blancheur parfaite.

Ce produit, qui correspond à la formule

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH.CH_2.C(NO_2)<^{CH_2.N=C_5H_{10}}_{CH_2.N=C_5H_{10}}.$$

constitue un corps solide, cristallin, fusible à 40°, insoluble dans l'eau, se dissolvant très bien dans l'éther et l'alcool.

Le dosage d'azote a donné 13.42 et 13.37 %. Calculé pour $C_{17}H_{33}O_2N_3$; 13.50 %.

Les produits de l'addition d'une fois, soit le méthanal, soit l'éthanal, au nitro-isopentane renfermant encore un

[1]) Voir L. Henry, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e serie, t. XXXII, p. 33.

Digitized by Google

atome d'hydrogène libre fixé sur le même atome de carbone que le groupement (NO_2), jouissent également de la propriété de faire la double décomposition avec l'alcool méthylique amido-pipéridique.

De fait, lorsque l'on ajoute du nitro-isohexanol primaire ou bien du nitro-isoheptanol à ce dérivé pipéridique refroidi, une réaction peu vive s'établit; après quelque temps, il se forme deux couches dont l'inférieure, mise sur l'acide sulfurique, dans le vide, se prend à la longue en une masse sirupeuse que je ne suis pas parvenu à faire cristalliser.

J'ai ainsi été dans l'impossibilité de vérifier par l'analyse la composition de ces dérivés qui correspondent, à n'en pas douter:

1° Pour celui formé à l'aide du nitro-isohexanol, à la formule

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2\,.\,C(NO_2)\!<\!\begin{matrix} CH_2\,.\,N = C_5H_{10} \\ CH_2\,.\,OH; \end{matrix}$$

2° Pour celui provenant du nitro isoheptanol, à

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2\,.\,C(NO_2)\!<\!\begin{matrix} CH_2\,.\,N = C_5H_{10} \\ CH\,.\,(OH)\,.\,CH_3. \end{matrix}$$

D. — *Réduction du nitro-isopentane primaire.*

L'amyl-amine $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,(NH_2)$ n'est pas une individualité chimique inconnue jusqu'ici.

Elle a été isolée depuis longtemps et l'on connaît des méthodes de préparation facile de cette amine; quoi qu'il en soit, on ne l'a pas encore obtenue par la réduction du nitro-isopentane.

MM. V. Meyer et O. Stüber, à l'époque où ils s'occupaient de la préparation de cette paraffine nitrée, disent cependant avoir tenté de réduire ce dérivé nitré lui-même, notamment en mettant en œuvre la méthode de Béchamp,

Digitized by Google

le fer et l'acide acétique aqueux, mais ils n'ont pas réussi à isoler l'amyl-amine.

Ils ont simplement perçu, en saturant le liquide avec de la potasse caustique, une odeur de base ammoniacale [1]).

Ayant également entrepris des recherches dans ce sens, j'ai été plus heureux que mes devanciers, car je suis parvenu à isoler nettement l'amyl-amine.

Je me suis servi, pour réaliser cette réaction, de la méthode de réduction que j'ai déjà employée antérieurement pour l'obtention de l'isohexanol-amine primaire, à savoir l'étain et l'acide chlorhydrique aqueux.

Le produit que j'ai recueilli bout fixe à 95° sous 764 m. m. c'est le point d'ébullition de l'amyl-amine.

Quant aux propriétés que je lui ai reconnues, elles sont identiques à celles que l'on assigne communément à ce corps.

C'est un liquide incolore, comme tel peu soluble dans l'eau, qui s'hydrate à son contact en s'échauffant pour former un hydrate soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool possédant l'odeur caractéristique des amines, d'une causticité extrême et brûlant avec une flamme éclairante et livide.

Sa densité à l'état liquide, à 18°, est 0.7501.

Le dosage de l'azote a fourni 15.85 et 16.12 %. Calculé pour $C_5H_{13}N$: 16.09 %.

II. — Le chlorhydrate de l'amyl-amine s'unit au chlorure de platine pour former un sel jaune, soluble dans l'eau. J'y ai trouvé 33.15 % et 33.05 % de platine; la formule

$$\left[\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,NH_2HCl\right]PtCl_4$$

demande 32.28 % de cet élément.

---

[1]) Deutsch. chem. Gesellsch., t. CLXXI, p. 22.

Digitized by Google

Observation sur un dérivé du nitro[1]-isohexanol secondaire.

Jusque maintenant, la classe si intéressante des acétones nitrées n'a guère été qu'entrevue par la production de la nitro-acétone [1]) provenant de l'alcool nitro-isopropylique [2]).

J'ai également poussé mes dernières recherches dans cet ordre d'idées. J'ai tenté l'oxydation du nitro-isohexanol 1—2

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2\,CH\,.\,(OH)\,.\,CH_2\,.\,(NO_2)$$

par le mélange chromique: bichromate potassique et acide sulfurique étendu.

Le produit que j'ai extrait par l'éther renfermait encore une certaine quantité d'alcool nitré non transformé; car, distillé sous la pression ordinaire, le thermomètre est monté graduellement de 110° à 210°, où il y avait décomposition.

Cette portion, redistillée plusieurs fois avec soin, m'a fourni un corps bouillant entre 162°—175°, qui constitue un liquide légèrement coloré en jaune verdâtre, très mobile, d'une odeur excessivement piquante, provoquant le larmoiement, d'une saveur très brûlante avec un arrière-goût nauséabond, insoluble dans l'eau, se dissolvant très bien dans l'éther et l'alcool.

Il présente, d'une manière très prononcée, le caractère acide: il rougit très fortement le papier bleu de tournesol.

Par l'ensemble de ses propriétés, et notamment son odeur, son caractère acide, sa volatilité, toutes propriétés qui lui sont communes avec la nitro-acétone $CH_3\,.\,CO\,.\,CH_2(NO_2)$, il se distingue nettement du nitro[1]-isohexanol secondaire.

Cependant, ces caractères ne me permettent pas de témoigner avec certitude de son individualité; d'autant plus

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér., t. XXXVI, n° pp. 149—154, 1898.

[2]) Ibid., 3e sér., t. XXIX, p. 834 (1895).

Digitized by Google

que j'ai soumis également à la distillation, sous la pression ordinaire, ce nitro[1]-isohexanol[2] et j'en ai retiré par élimination d'eau un produit bouillant entre 130°—165°, qui présente toutes les propriétés du produit de l'oxydation de l'alcool nitré. Ce composé ainsi obtenu ne s'ajoute pas au brome, car la présence de cet élément ne détermine aucun échauffement : cependant, après quelque temps, la couleur du brome a disparu. Cette masse noircit à la longue si on l'abandonne à elle-même sous l'action de la lumière.

De ces deux produits dont je viens de parler, je n'en possédais pas suffisamment pour pouvoir en faire l'analyse, mais comme ils partagent à un haut degré la propiété de faire la double décomposition avec l'alcool méthyl-amido-pipéridique $H_2C<^{OH}_{N=C_5H_{10}}$ tout en s'échauffant fortement, j'ai pu en faire deux beaux sels, d'un jaune rougeâtre, qui cristallisent facilement.

Ce travail a été fait au laboratoire de recherches de l'Université de Louvain, sous la direction de MM. les professeurs Louis Henry et Paul Henry. C'est assez dire tout ce que je dois à ces savants maîtres. Je les prie d'agréer ici l'hommage de ma vive reconnaissance.

Louvain, le 22 octobre 1901.

Digitized by Google

BLANK

Digitized by Google

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur le triméthylène-carbinol $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH_2(OH)$ et ses dérivés [1]),

PAR *M.* P. DALLE.

A la fin de sa notice sur le nitrile éthyléno-acétique [2]), M. le prof. LOUIS HENRY s'exprime comme suit:

„Les nitriles se prêtent aisément à des transformations variées. J'espère qu'il sera possible d'arriver, à l'aide du nitrile éthyléno-acétique $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CN$, à l'alcool éthyléno-éthylique $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH_2(OH)$."

Je vis dans ces paroles de mon savant maître une invitation explicite à entreprendre des recherches dans cette direction.

---

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), N°. 1, pp. 36—79, 1902.

[2]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences), N°. 1, pp. 17 et suiv., 1899.

Digitized by Google

Le triméthylène-carbinol est le plus simple des alcools primaires aliphatiques à chaîne fermée. Il correspond à l'alcool isobutylique, lui-même le plus simple des alcools primaires à chaîne ramifiée,

$$\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2(OH); \quad \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2(OH).$$

Il était intéressant, au point de vue général, de comparer, tant sous le rapport physique que sous le rapport chimique, les composés éthyléno-éthyliques et éthyléno-acétiques à chaîne fermée avec les composés correspondants diméthyl-ethyliques et diméthyl-acétiques à chaîne ouverte,

$$\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2X; \quad \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2X;$$

$$\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,C\equiv; \quad \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,C\equiv,$$

dans le but de déterminer l'influence de l'élimination d'une molécule d'hydrogène du système tricarboné $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!CH$. et, par suite, la fermeture de la chaîne et la formation du triangle triméthylénique $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH$., sur les propriétés de la molécule totale primitive.

C'est le résultat des recherches exécutées pour résoudre ce problème que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie.

Ce mémoire est divisé en trois parties: la première est consacrée à la préparation et à la description du triméthylène carbinol et de ses principaux dérivés; dans la seconde, j'étudie quelques composés qui se rattachent à l'acide éthyléno-acétique; dans la troisième, j'établis la comparaison à divers points de vue, entre les dérivés à chaîne ouverte et les dérivés correspondants à chaîne fermée signalés précédemment.

Avant d'aborder l'objet de mon travail proprement dit, je ne crois pas inutile de m'arrêter quelque peu aux com-

Digitized by Google

posés qui servent de point de départ aux dérivés du méthyl-triméthylène $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}>CH-CH_3$ que j'ai étudiés.

Le point de départ ultime de tout cet ensemble de dérivés est le chloro-bromure de triméthylène $ClCH_2 . CH_2 . CH_2Br$. A l'origine de mes recherches, je l'ai préparé moi-même suivant le procédé connu, la fixation de l'acide bromhydrique sur le chlorure d'allyle $CH_2 = CH - CH_2Cl$.

Le chlorure d'allyle lui-même a été obtenu directement par la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'alcool allylique. Celui-ci est placé dans un ballon maintenu dans l'eau froide et surmonté d'un réfrigérant en spirale. On dirige dans l'alcool un courant de gaz chlorhydrique sec, en léger excès. Alors que cette limite est atteinte, on soumet à la distillation au bain d'eau le liquide, mélange d'alcool allylique, de chlorure d'allyle, d'eau et de produits accessoires provenant soit de la réaction du chlorure sur l'alcool présent non attaqué, soit de l'addition de l'acide chlorhydrique à ces composés. Le rendement d'une opération bien conduite est d'environ 60%.

La transformation du chlorure d'allyle en chloro-bromure de triméthylène constitue encore pour moi une opération relativement malaisée à exécuter. Après quelques essais infructueux, j'ai réussi dans les conditions que voici:

Le chlorure d'allyle est mélangé de son volume d'eau. Le vase qui renferme le liquide étant maintenu dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin, on y fait arriver, jusqu'à refus, un courant d'acide bromhydrique gazeux Le flacon, solidement bouché, est maintenu à la température ordinaire. Après vingt-quatre heures environ, toute pression a disparu à l'intérieur. Le même traitement est répété cinq fois. La pesée de la couche liquide supérieure insoluble annonce que le chlorure d'allyle a absorbé la quantité de gaz bromhydrique nécessaire.

Digitized by Google

Dans ces conditions, le rendement en chloro-bromure de triméthylène est de 50%.

J'ai trouvé préférable, dans la suite, de me fournir de ce produit à la maison Kahlbaum, de Berlin.

J'ai préparé le nitrile γ chloro-butyrique $ClCH_2 . CH_2 . CH_2 . CN$ en suivant les indications données par M. Louis Henry, dans son mémoire sur les nitriles-alcools [1]). Le rendement est d'environ 80%. Il se forme, comme on sait, dans ces circonstances, une quantité qui n'est pas à négliger de nitrile glutarique $NC . (CH_2)_3 . CN$.

PREMIÈRE PARTIE.

Nitrile éthyléno-acétique.

$$\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > CH . CN.$$

Le nitrile éthyléno-acétique est le point de départ immédiat des composés du méthyl-triméthylène $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > CH . CH_3$ dont je me suis occupé.

J'ai modifié quelque peu les conditions dans lesquelles ce composé si remarquable a été obtenu d'abord par M. Louis Henry.

La potasse caustique pulvérulente est placée dans un ballon à distillation fractionnée dont le tube adducteur est soudé à la partie inférieure de la douille du ballon.

Sur cette potasse caustique, chauffée vers 180°, on fait tomber goutte à goutte le nitrile γ chloro-butyrique; le nitrile éthyléno-acétique bouillant à 135° distille immédiatement. On ne constate la production de vapeurs ammoniacales, et par conséquent d'acide éthyléno-acétique, qu'en

---

[1]) Page 76.

Digitized by Google

faible quantité. Le rendement de l'opération en nitrile éthyléno-acétique est d'environ 62 %.

Je n'ai rien à ajouter à la descreption qu'a faite de ce corps M. Louis Henry.

Amine éthyléno-éthylique $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2(NH_2)$.

Préparation. — Ce composé a été obtenu par l'hydrogénation vive du nitrile éthyléno-acétique. (Méthode de Ladenburg.) Voici quelques détails au sujet de cette opération. Dans 400 gr. d'alcool anhydre tenant en dissolution 17 gr. de nitrile, on a introduit, par petites quantités, 35 gr. de sodium découpé en copeaux.

La réaction est d'abord assez vive; plus tard, il est nécessaire de l'activer en chauffant le ballon où elle s'opère au bain d'eau.

Il résulte de là une masse poisseuse dont on expulse l'alcool en même temps que l'amine formée par une distillation jusqu'à siccité. On sature l'amine par de l'acide chlorhydrique; après expulsion de l'alcool, l'amine est chassée de son chlorhydrate par une solution concentrée de potasse caustique, où elle est insoluble. Elle y constitue une couche liquide surnageante.

L'emploi successif du carbonate potassique fondu et de la potasse caustique en fragments permet de la dessécher et de la déshydrater totalement. La dernière rectification a été faite sur du sodium pour en assurer la déshydratation totale.

Cent soixante-sept gr. de nitrile, employés en cinq opérations successives, ont fourni 102 gr. d'amine: le rendement était donc de 56 %.

Analyse:

I. 0.1194 gr. ont donné 0.2926 gr. de CO_2 et 0.1418 gr. H_2O;
II. 0.1758 gr. ont donné, 0.4328 gr. de CO_2 et 0.2052 gr. H_2O.

Le dosage d'azote a fourni 19.62 et 19.81 %.

Trouvé:	C 66.83, 67.14;	H 13.19, 12.97;	N 19.62, 19.81.
Calculé pour C_4H_9N:	„ 67.60 ;	„ 12.67 ;	„ 19.71.

Digitized by Google

Propriétes. — L'amine éthyléno-éthylique constitue un liquide incolore, exhalant l'odeur nauséabonde qui caractérise d'ailleurs si désagréablement les amines simples. Elle est soluble dans les dissolvants ordinaires, l'eau, l'alcool et l'éther.

D'une saveur très caustique, elle attaque et désorganise fortement la muqueuse buccale.

Sa densité à l'état liquide, est de 0.8114 à 16°.

Sous la pression de 758 m.m., elle bout à 86°, la colonne mercurielle du thermomètre étant complètement dans la vapeur.

Sa densité de vapeur, déterminée selon la méthode de Hofmann, a été trouvée égale à 2.52.

Poids de la subst. 0.1814 gr.; press. bar. 753 m.m.; merc. soulevé 669 m.m.; tens. de la vap. 84 m.m.; vol. de la vap. 69.6 c.c.; temp. 100°.

La densité calculée est 2.45.

L'indice de réfraction, pour la raie D du sodium, déterminé à 19° au moyen du réfractomètre de Pulfrich, est 1.4251; ce qui correspond à un pouvoir réfringent moléculaire égal à 22.38 au lieu de 21.90, pouvoir calculé selon la formule de ce composé.

L'amine éthyléno-éthylique est chassée de sa solution aqueuse par le carbonate bipotassique et la potasse caustique sous forme d'une couche liquide surnageante qui en représente l'hydrate.

Elle s'unit, à la façon de l'ammoniaque, aux acides minéraux et organiques. Je signalerai, parmi ces composés, spécialement:

α. Le chlorhydrate.

Sel blanc, très hygroscopique, soluble dans l'eau et l'alcool.

Un échantillon, conservé pendant plusieurs jours dans un exsiccateur, a été soumis à l'analyse et a fourni les résultats qui suivent:

Digitized by Google

I. 0.1225 gr. de subst. ont donné 0.1588 gr. de AgCl;
II. 0.245 gr. en ont fourni 0,3252 gr.

Trouvé: Cl 33.12, 32.72.
Calculé pour $C_4H_{10}NCl$: „ 33.01.

β. Le chloro-platinate.

En ajoutant à la solution aqueuse de l'amine éthyléno-éthylique quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis une solution alcoolique de $PtCl_4$, on obtient un précipité de sel double chloro-platinique d'un jaune citron, à peine soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau chaude. Par dessiccation, on obtient de jolies lamelles jaunes d'or.

L'analyse de deux échantillons a fourni 35.38 et 35.56% de Pt Calculé 35.25.

Triméthylène-carbinol $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!> CH . CH_2 (OH)$

ou alcool éthyléno-éthylique.

Préparation. — L'alcool éthyléno-éthylique prend naissance par l'action de l'acide azoteux sur l'amine précédemment décrite.

Voici, en résumé, le mode opératoire. Dans une dissolution aqueuse d'une demi molécule-gramme de chlorhydrate de l'amine éthyléno-éthylique (53.7 gr. dans 150 c.c. d'eau), on introduit un peu plus d'une demi-molécule-gramme de nitrite de sodium [1]) (soit 35 gr. en dissolution dans 150 c.c. d'eau). En chauffant, un abondant dégagement d'azote se manifeste et la distillation s'établit : l'eau entraîne avec elle l'alcool et les quelques traces d'amine non transformées.

---

[1]) Le nitrite d'argent m'a cependant servi dans deux essais. Mais l'usage de ce composé coûteux et qu'il faut préparer ne donne pas un rendement plus avantageux. En conséquence, je me suis servi exclusivement du $NaNO_2$ dans les opérations subséquentes.

Digitized by Google

Le produit recueilli, additionné d'acide chlorhydrique étendu jusqu'à réaction légèrement acide, est distillé de nouveau, puis saturé avec du carbonate de potassium solide. Une couche légère, colorée en jaune-brun et constituant l'alcool éthyléno-éthylique, vient surnager.

Cette opération fut faite plusieurs fois et permit de réunir 50 gr. de liquide obtenu en traitant 165 gr. de chlorhydrate [1]). Abandonné quelque temps sur du K_2CO_3 fondu et distillé ensuite sur de la baryte anhydre, la presque totalité du produit passa entre 122° et 127°. Une nouvelle rectification permit de fixer le point d'ébullition de cet alcool à 125°—126°, sous la pression de 756 m.m., toute la colonne thermométrique dans la vapeur.

L'analyse de ce composé a fourni les résultats suivants:

I. 0.1947 gr. de subst. ont fourni 0.1964 gr. H_2O et 0.4740 gr. CO_2;
II. 0.1508 gr. de subst. ont fourni 0.1513 gr. H_2O et 0.3683 gr. CO_2.

Trouvé: C 66.42, 66.61; H 11.20, 11.15;
Calculé pour C_4H_8O: „ 66.67 „ 11.11.

Propriétés. — L'alcool éthyléno-éthylique est un liquide incolore, un peu moins mobile que l'eau, d'une odeur agréable, légèrement aromatique, d'une saveur très piquante.

Sa densité, à 16°, est égale à 0.9122.

Il bout, comme je l'ai dit plus haut, à 125°—126°, sous

---

[1]) Ces rendements sont incontestablement peu avantageux. La réduction du chlorure acide par l'hydrogène naissant me laissait l'espoir d'obtenir de meilleurs résultats; mais c'est en vain que l'essai fut tenté. Le procédé opératoire décrit par Perkin *) pour la préparation du tétraméthylène-carbinol $\begin{matrix} CH_2 . CH_2 \\ CH_2 . CH . CH_2(OH) \end{matrix}$ fut suivi sans succès : 52 gr. de chlorure acide éthyléno-acétique ne donnèrent que 3 gr. de produit d'une rectification très difficile, le mercure du thermomètre montant d'une façon régulière pendant la distillation de 80° à 200°.

*) *Journal of the Chemical Society.*

Digitized by Google

la pression de 756 m.m., toute la colonne mercurielle dans la vapeur [1]).

Sa densité de vapeur, déterminée dans l'appareil de Hofmann, a été trouvée égale à 2.494.

Subst. 0.0205 gr.; press. bar. 755 m.m.; merc. soulevé 622 m.m. tens. de la vap. 93 m.m.; vol. de la vap. 71 c.c.; temp. 100°.

La densité calculée est 2.488.

L'indice de réfraction de cet alcool, à 19°, pour la raie D du sodium a été trouvé égal à 1.43041.

D'après ce chiffre, on calcule, pour l'indice de réfraction moléculaire, suivant la formule

$$RM = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d},$$

la valeur de 20.39, laquelle concorde bien avec 20.09, obtenu en appliquant aux éléments de la formule moléculaire les valeurs données par Conrady.

L'alcool éthyléno-éthylique est soluble dans tous les dissolvants ordinaires, l'eau, l'alcool, l'éther. Le carbonate bipotassique l'expulse de sa solution aqueuse sous forme d'une couche huileuse surnageante.

L'origine de cet alcool montre suffisamment quelle en est la structure. Une seule question reste à résoudre: sa nature d'alcool primaire.

On sait que, sous l'action de l'acide nitreux, des amines primaires $H_2\dot{C}.NH_2$ déterminent parfois, par suite d'une transposition atomique à l'intérieur de la molécule, la formation, en des quantités qui ne sont nullement à négliger, d'alcools secondaires. Je dirai tout de suite qu'il n'en a pas été ainsi dans le cas présent. L'alcool que je viens de décrire renferme bien le composant alcool primaire

---

[1]) Le tétraméthylène-carbinol $\begin{matrix} H_2C.CH_2 \\ H_2\dot{C}.\dot{C}H.CH_2(OH) \end{matrix}$ de M. Perkin Jun., son homologue immédiatement supérieur, bout à 143°—144°. On voit que ces chiffres concordent d'une manière parfaite.

Digitized by Google

- CH . OH. C'est ce que démontrent déjà ses relations de volatilité — 18° à 20° en moins — avec le tétraméthylène-carbinol de M. Perkin; celui-ci, provenant du chlorure acide $\begin{matrix} H_2C . CH_2 \\ H_2\dot{C} . \dot{C}H . COCl \end{matrix}$, répond sans conteste à la formule $\begin{matrix} H_2C . CH_2 \\ H_2\dot{C} . \dot{C}H . CH_2(OH) \end{matrix}$; il trouve son homologue immédiatement inférieur dans le produit que je viens de décrire. Mais la preuve expérimentale directe de l'existence dans ce composé du composant $H_2C . OH$ nous est fournie par la réaction si délicate de Victor Meyer [1]).

Quelques gouttes de l'éther iodhydrique, dérivé de l'alcool éthyléno-éthylique, additionnées de deux fois leur poids de nitrite argentique, ont été chauffées dans un petit ballon à distillation fractionnée. Le dérivé nitré qui distille a été recueilli dans un tube à réaction. On a ajouté à ce liquide une solution aqueuse de potasse caustique et de nitrite sodique; l'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique étendues d'eau a donné la coloration rouge sang qui caractérise le dérivé primaire.

J'ai préparé divers éthers de l'alcool éthyléno-éthylique; les faire connaître sera en même temps faire connaître l'action de divers réactifs sur ce composé.

Chlorure éthyléno-éthylique $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH . CH_2Cl.$

Cet éther a été obtenu, par voie directe, par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool éthyléno-éthylique.

On sature celui-ci, plongé dans un mélange réfrigérant, d'acide chlorhydrique gazeux. Le liquide est soumis pendant quelques heures, dans un tube scellé, à l'action de la cha-

---

[1]) Liebig's Annalen der Chemie, Band CLXXX, S. 139.

Digitized by Google

leur dans l'eau bouillante. A froid, il se sépare en deux couches dont la supérieure est l'éther formé. On le lave à l'eau, on le dessèche par quelques flocons d'anhydride phosphorique et l'on rectifie [1].

Dosage du chlore:

0.0450 gr. de subst. donnèrent 0.0708 de AgCl; 0.0601 gr. de subst en fournirent 0.0994 gr.

Trouvé: Cl 38.86; 39.10.
Calculé pour C_4H_7Cl: „ 39.22.

Le chlorure éthyléno-éthylique est un liquide incolore, mobile, d'une odeur agréable.

Sa densité, à 16°, est égale à 0.9647. Il bout à 85°—86° sous la pression de 756 m.m. Sa densité de vapeur déterminée selon la méthode de Hofmann, a été trouvée égale à 3.21

Subst. 0.0682 gr.; press. bar. 749 m.m.; merc. soulevé 562 m.m.; tens. de la vap. 187 m.m.; vol. de la vap. 91 c.c.; temp. 100°.

La densité calculée est 3.127.

Ce corps est insoluble dans l'eau qu'il surnage. L'alcool et l'éther le dissolvent aisément.

Bromure éthyléno-éthylique $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2Br.$

Je l'ai obtenu, comme le précédent, par l'action directe de l'acide bromhydrique sur l'alcool. A 1 vol. de celui-ci,

---

[1]) Vu le peu d'intensité de ses aptitudes réactionnelles et notamment de son pouvoir additionnel, il m'a paru qu'il ne fallait pas craindre que le triangle triméthylénique se rompît sous l'effort de HCl, ni que celui-ci s'y ajoutât. Dans le cas d'une addition intégrale, il se serait formé soit $ClCH_2.CHCl.CH_2.CH_3$, Eb. 120°, soit $ClCH_2.CH_2.CH_2.CH_2Cl$, Eb. probable vers 145°; en tout cas, un produit beaucoup moins volatil que le chlorure que je désirais obtenir.

Digitized by Google

on a ajouté 3 vol. d'acide bromhydrique aqueux que l'on a saturé d'acide HBr gazeux, dans un mélange réfrigérant.

Le liquide a été chauffé en tube scellé, pendant quelques heures, dans l'eau bouillante. A froid, on constate qu'il s'est séparé en deux couches; la couche inférieure était l'éther formé. On a distillé le tout avec de l'eau. L'éther bromhydrique distille rapidement avec quelque peu d'eau qui le recouvre. Le rendement est, à peu de chose près, intégral. Une seule rectification, sur l'anhydride phoshorique, suffit pour obtenir le produit à l'état de pureté.

Dosage du brome:

0.0600 gr. ont donné 0.0830 AgBr; 0.0801 gr. ont donné 0.0113 gr.
Trouvé: Br 58.97, 59.13.
Calculé pour C_4H_7Br: „ 59.27.

Le bromure éthyléno-éthylique constitue un liquide incolore, d'une odeur agréable et pénétrante.

Sa densité, à 16°, est de 1.387.

Il bout à 109°—110° sous la pression de 750 m.m.

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 4.697.

Subst. 0.0980 gr.; press. bar. 749 m.m.; merc. soulevé 564 m.m.; tens. de la vap. 185 m.m.; vol. de la vap. 90.6 c. c.; temp. 100°.

La densité calculée est 4.665.

Ce bromure ne possède pas de pouvoir additionnel au brome. Même sous l'action de la chaleur, alors qu'on atteint la température d'ébullition du brome, aucune réaction ne se manifeste.

Cette inertie est remarquable, car si ce bromure était un dérivé non saturé, l'élément halogéné, même dans les conditions ordinaires, réagirait avec une grande intensité.

Iodure éthyléno-éthylique $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2I.$

Etant donnée l'intensité du pouvoir additionnel et des aptitudes réactionnelles de l'acide iodhydrique, il eût été

Digitized by Google

imprudent de soumettre à l'action de cet agent l'alcool éthyléno-éthylique, dans le but d'obtenir son éther. J'ai dû recourir à une autre méthode, employée déjà précédemment avec succès dans des cas délicats comme celui-ci, à savoir l'action de l'éther chlorhydrique ou bromhydrique correspondant sur l'iodure de sodium dans l'alcool méthylique [1]). L'emploi de l'éther bromhydrique est le plus avantageux. Afin d'éviter le tassement du sel insoluble formé, on ajoute à l'iodure sodique quelques fragments de verre pour rompre la continuité dans la masse.

On chauffe en vase clos, au bain d'eau, pendant quelque temps.

L'addition de l'eau au liquide refroidi y détermine la précipitation d'une huile brune, insoluble, qui est l'éther formé. On dessèche à l'aide de P_2O_5 et l'on rectifie.

Dosage de l'iode:

0.1140 gr. ont donné 0.1457 AgI; 0.1368 gr. ont donné 0.1754 gr.
Trouvé: I 69.07; 69.31.
Calculé pour C_4H_7J: „ 69.27.

L'iodure éthyléno-éthylique constitue un liquide incolore, brunissant à la lumière, exhalant une odeur de raifort.

Sa densité, à 16°, est égale à 1.725. Il bout à 135° sous la pression de 760 m.m.

L'iodure éthyléno-éthylique est insoluble dans l'eau. L'alcool et l'éther le dissolvent aisément, comme d'ailleurs ses correspondants chlorhydrique et bromhydrique.

---

[1]) Voir, au sujet de la préparation des éthers iodhydriques dans ces conditions:

Louis Henry, Sur divers composés triméthyléniques (Extr. des Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e série, T. XXXIII, N°. 5, pp. 407—412, 1893);

Lobry de Bruyn, Zeitschrift für physikalische Chemie, Bd. X, S. 782, 1892.

Digitized by Google

Acétate éthyléno-éthylique $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH . CH_2 . (O) . CO . CH_3.$

Ce produit résulte de l'action du chlorure d'acétyle en léger excès sur le triméthylène-carbinol.

La réaction s'établit sous l'action de la chaleur et se poursuit paisiblement au milieu d'un dégagement de gaz HCl. Après quelque temps de chauffe, la masse liquide est introduite dans l'eau; l'éther formé se précipite; on le lave au carbonate acide de potassium et on le dessèche à l'aide de P_2O_5. Une seule rectification suffit pour l'obtenir à l'état de pureté.

L'acétate éthyléno-éthylique constitue un liquide incolore mobile, d'une agréable odeur, rappelant celle de l'acétate d'éthyle.

Sa densité, à l'état liquide, est égale à 0.9605 à 16°. Il bout fixe à 134° sous la pression de 758 m. m., toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Il est fort peu soluble dans l'eau, mais l'éther le dissout aisément, ainsi que l'alcool.

Isobutyrate éthyléno-éthylique

$\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH . CH_2 . (O) . CO . CH\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3. \end{matrix}$

Il s'obtient, comme le précédent, à l'aide du chlorure d'isobutyryle $(CH_3)_2 . CH . COCl$. C'est un liquide incolore, à odeur parfumée, insoluble dans l'eau; sa densité, à 16°, est égale à 0.9378.

Il bout à 164° sous la pression de 763 m. m. toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Digitized by Google

DEUXIEME PARTIE.

Dérivés éthyléno-acétiques.

J'ai préparé l'acide éthyléno-acétique, ainsi que l'a indiqué M. Louis Henry, par la réaction de la potasse caustique aqueuse sur le nitrile $\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CN$ [1]).

Il est probable que la réaction de l'acide chlorhydrique à chaud serait plus expéditive. Ce que l'on sait de la difficulté que l'on a à fixer l'acide HBr sur le triangle triméthylénique $\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.$, autorise à penser que l'acide HCl le laisserait intact. Je n'ai pas été à même de vérifier cette supposition.

Je n'ajouterai à la description connue de l'acide éthyléno-acétique que ce qui concerne sa conductibilité; je la mentionne dans l'appendice.

Éthers éthyléno-acétiques.

J en ai préparé deux seulement, intéressants à examiner au point de vue de leur volatilité, à savoir:

1° L'éthyléno-acétate d'isobutyle:

$$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2.(O).CO.CH<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}$$

2° L'éthyléno-acétate éthyléno-éthylique:

$$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2.(O).CO.CH<\begin{matrix}CH_2\\CH_2.\end{matrix}$$

Ces corps résultent de l'action du chlorure éthyléno-

---

[1]) Travail cité plus haut, p. 19.

Digitized by Google

acétique sur les alcools correspondants, isobutylique et éthyléno-éthylique.

La réaction s'établit sous l'action d'une douce chaleur, prolongée pendant quelque temps. Il se dégage de l'acide chlorhydrique gazeux.

Les produits sont lavés à l'eau et au carbonate potassique. On les dessèche à l'aide de P_2O_5.

Ce sont des liquides incolores, peu odorants, insolubles dans l'eau.

L'éthyléno-acétate d'isobutyle bout, sous la pression de 761 mm., à 173-174°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur. Sa densité, à 16°, est égale à 0.9208.

L'éthyléno-acétate éthyléno-éthylique bout dans les mêmes conditions à 191°. Sa densité à 16° est égale à 0.9972.

Chlorure éthyléno-acétique $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,COCl.$

Ce corps résulte de l'action du trichlorure de phosphore sur l'acide éthyléno-acétique, dans la proportion de trois mol. de celui-ci pour deux de chlorure phosphoreux.

La réaction s'établit sous l'action d'une chaleur peu élevée que l'on continue pendant quelque temps. Il se dégage de l'acide chlorhydrique.

A froid, le chlorure formé surnage une masse poisseuse de composé phosphoreux. On le sépare de celle-ci et on le soumet à la distillation.

On a trouvé, dans ce composé, 33.92 et 33.96% de chlore. La formule en demande 33.97.

Le chlorure éthyléno-acétique constitue un liquide incolore, mobile, d'un densité égale à 1.185 à 17°, bouillant à 119° sous la pression de 760 mm.

Sa densité de vapeur, déterminée dans l'appareil de Hoffmann, a été trouvée égale à 3.741.

Digitized by Google

Subst. 0.0265 gr.; Press. bar. 756 m. m.; Merc. soulevé 674 m. m.; Tens. de la vap. 82 m. m.; vol. de la vap. 69.4 c. c.; temp. 100°.

La densité calculée est 3.611.

Ce corps présente les propriétés ordinaires des composés de cette sorte. Il fume à l'air et tombe au fond de l'eau pour y disparaître après quelque temps, en régénérant son acide; il réagit intensément sur l'alcool et l'ammoniaque, etc.

Éthyléno-acétamide $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CO(NH_2).$

Ce produit résulte de l'action du chlorure précédent sur l'ammoniaque aqueuse.

On agite le mélange; l'amide formée y constitue un précipité pulvérulent. On l'extrait par l'éther, d'où elle cristallise en beaux cristaux fusibles à 120°.

Cette amide est peu soluble dans l'eau; l'alcool et l'éther la dissolvent aisément.

Il eût été intéressant de pouvoir examiner, au point de vue de sa fusibilité, l'amide complexe formée par la réaction du chlorure éthyléno-acétique sur l'éthylène-éthylamine et répondant à la formule

$$\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2\,.\,(NH)\,.\,CO\,.\,CH\!>\!\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}$$

Je regrette de n'avoir pas eu à ma disposition une quantité suffisante de matière pour produire ce composé.

Appendice à la première et à la seconde parties.

A. — Addition de l'acide HBr.

Les dérivés du méthyl-triméthylène $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CH_3$ sont isomères avec les dérivés correspondants des butylènes C_4H_8 de diverse structure, à chaîne carbonée ouverte.

Digitized by Google

Ceux-ci constituent des composés non saturés, et en cette qualité, ils se caractérisent par leur pouvoir additionnel, lequel s'exerce parfois avec une grande énergie, vis-à-vis de systèmes moléculaires simples, tels que Br_2, ou composés, tels que HI, HBr et même HCl.

Il n'en est pas ainsi dans les composés dont je viens de m'occuper.

M. Louis Henry a déjà signalé l'incapacité où est le nitrile éthyléno-acétique de se combiner avec le brome [1]). C'est même l'inertie de cet agent sur ce composé qui lui a fait reconnaître la nature véritable de celui-ci qu'il avait d'abord pris, comme il y était autorisé par l'analogie, pour le nitrile vinyl-acétique $H_2C = CH . CH_2 . CN$.

J'ai fait connaître plus haut ce qu'il en est de l'action du brome sur l'éther bromhydrique du triméthylène carbinol. Ce n'est pas à dire toutefois que les dérivés du méthyl-triméthylène sont dépourvus d'une manière absolue du pouvoir additionnel.

On sait déjà que celui-ci se retrouve dans le triméthylène $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}$. L'addition des systèmes XX ou XX' dans ce cas très simple ne peut donner lieu à aucune difficulté; il en résulte des dérivés bi primaires $XCH_2 . CH_2 . CH_2X$ triméthyléniques, ou, dans le cas d'un système hydrogéné, tel que HBr, un dérivé propylique primaire $H_3C . CH_2 . CH_2X$.

Le problème est plus compliqué en ce qui concerne les dérivés du méthyl-triméthylène vis-à-vis d'un système additionnel mixte tel que l'acide bromhydrique.

Je me suis proposé de le résoudre en ce qui concerne le bromure éthyléno-éthylique $\begin{smallmatrix}H_2C\\H_2C\end{smallmatrix}>CH . CH_2Br$, où il se présente dans les conditions les plus favorables pour être abordé avec chance de succès.

---

[1]) Mémoire cité plus haut.

Digitized by Google

Cet éther s'ajoute, en effet, à l'acide bromhydrique sous l'action de la chaleur pour former un bibromure de butylène $C_4H_8Br_2$.

En fait, j'ai chauffé le bromure éthyléno-acétique avec HBr aq concentré, en tube scellé, pendant quelques heures, à une température d'environ 170°. J'ai lieu de croire que cette température était plus élevée et qu'elle a été maintenue plus longtemps qu'il n'était nécessaire, car il s'était formé, à l'intérieur du tube, une matière charbonneuse. La provision de bromure dont je disposais ne m'a pas permis de répéter cet essai dans des conditions plus favorables.

J'ai soumis le tout à la distillation et j'ai recueilli une certaine quantité d'un liquide insoluble dans l'eau et plus lourd que celle-ci. La détermination de son point d'èb. suffisait déjà, après son analyse, pour fixer l'individualité du composé formé. L'addition de HBr au bromure éthyléno-éthylique $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2Br$ ne peut se faire que de deux façons, le brome se plaçant le plus près ou le plus loin possible dans la molécule du composant CH_2Br, pour déterminer dans le premier cas le bibromure de butylène de Wurtz $H_3C.CH_2.CHBr.CH_2Br$ 1—2, Eb. 165° [1]), dans le second le bibromure de tétraméthylène $H_2CBr.CH_2.CH_2.H_2Br$ 1-4, Eb. 195°-196°, que M. Hamonet a fait connaître d'une manière précise, après M. Louis Henry, au cours de ses recherches sur le butanol 1-4 $(HO)CH_2.(CH_2)_2.CH_2(OH)$ [2]). Dans la réalité, le produit que j'ai recueilli, desséché par P_2O_5, a distillé sous la pression de 767 mm. à 194°-197°. Sa densité à 13° est égale à 1.736 [3]). J'y ai trouvé 71.44% de Br. [4]), alors que la formule en demande 74.06%.

---

[1]) Comptes rendus, t. LXVIII, p. 841, année 1869.

[2]) Comptes rendus, t. CXXXII, p. 346, février 1901.

[3]) Le produit de M. Hamonet bout à 196°-197° et a pour densité, à 18°, 1.79.

[4]) Quelque défectueuse que soit cette analyse, elle suffit cependant

Digitized by Google

En se plaçant aussi loin que possible du composant actif $H_2C.Br$, le brome, en rompant la chaîne carbonée triangulaire, reconstitue donc un composé analogue à celui aux dépens duquel le cycle fermé s'était constitué à l'origine. Un fait du même genre a déjà été constaté précédemment en ce qui concerne l'acide triméthylène-dicarbonique 1-1 ou vinaconique $\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>C.(CO.OH)_2$; en s'ajoutant à HBr, ce corps se transforme en acide bromo-éthyl-malonique $BrHC_2.CH_2.CH.(CO.OH)_2$ [1]).

B. — Détermination de la constante de dissociation électrolytique.

1° De l'acide éthyléno-acétique $\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CO(OH)$ [2]).

Dans le tableau suivant, les valeurs de

---

pour nous renseigner sur la composition de ce produit, si l'on tient remarque que le bromure éthyléno-éthylique $\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2Br$, le composé initial, ne renferme que 59.27% de brome.

[1]) Depuis l'époque où j'ai fait ces recherches, j'ai appris que l'acide éthyléno-acétique $\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CO(OH)$ s'ajoute à chaud à l'acide HCl concentré pour donner l'acide γ-chloro-butyrique $ClCH_2.(CH_2)_2.CO(OH)$ *). De plus, on trouve mentionné dans le Supplément du grand Traité de Beilstein, page 193, le fait de l'addition de HBr fumant, à 175°, au même acide, avec formation d'acide γ-bromo-butyrique $BrCH_2.(CH_2)_2.CO(OH)$.

J'ajouterai encore que l'acide bicarboxy-triméthylénique $\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>C.(CO(OH))_2$ en s'ajoutant à l'acide HBr se transforme en bromo-éthylmalonique primaire

$$BrCH_2.CH_2.CH<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}.$$

On voit que toutes ces observations concordent.

[2]) L'échantillon qui a servi à faire cette recherche avait été préparé par M. Louis Henry et provenait de sa collection.

*) E. De Barr, American chemical Journal, t. XXII, p. 332, novembre 1899.

Digitized by Google

v - donnent le nombre de litres que contient 1 molécule-gramme de l'acide:

μ - indiquent la conductibilité moléculaire à 25°;

100 m - marquent le coefficient de dissociation, c'est-à-dire l'expression de la conductibilité moléculaire en fonction de la conductibilité maximum $\mu_\infty = 356$;

100 k - donnent la constante de dissociation électrolytique en appliquant la formule d'Ostwald: $k = \frac{m^2}{v(1-m)}$.

En terminant, j'indique la valeur probable de 100 k = K.

$\mu_\infty = 356.$			
v.	μ.	100 m.	100 k.
14.49	5.153	1.447	0.00146
24.98	6.739	1.893	0.00146
49.96	9.353	2.633	0.00142
99.92	13.37	3.754	0.00146
199.84	18.61	5.229	0.00144
399.68	25.84	7.259	0.00142

K = 0.00144.

En me servant d'un échantillon provenant de la maison Kahlbaum, de Berlin, j'ai trouvé pour constante de dissociation électrolytique de l'acide isobutyrique $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>CH.COOH$ une valeur égale à 0.00145, identiquement la même que celle assignée au même acide par M. Ostwald.

2° De l'amine éthyléno-éthylique $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>CH.CH_2.NH_2 + H(OH)$.

$\mu_\infty = 204.$			
v.	μ.	100 m.	100 k.
14.72	15.36	7.526	0.041
29.44	21.73	10.65	0.043
58.88	30.71	15.05	0 045
117.76	41.86	20 52	0.043
235.52	56.35	27.63	0.044
471.04	73.99	36.27	0.043

K = 0.044.

Digitized by Google

Pour l'amine isobutylique $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!> CH . CH_2 . NH_2$ + H(OH), avec un échantillon fourni par la maison Kahlbaum et de la pureté duquel je m'étais assuré, j'ai retrouvé pour k la valeur de 0.031, obtenue par M. Bredig et indiquée par Ostwald dans Zeitschr. f. Physik. Chemie, Bd. 13, 1894, S. 295.

C. — Comparaison des dérivés correspondants du triméthylène $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!> CH . CH_3$ et du méthyltétraméthylène $H_2C < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > CH . CH_3$.

C'est en 1883 que M. W.-H. Perkin (Jun.) a fait connaître l'acide tétraméthylène carbonique [1]) $H_2C < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > CH . COOH$.

L'an dernier, il a mis au jour l'alcool correspondant, $H_2C < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > CH . CH_2(OH)$ [2]), produit de la réduction du chlorure acide par l'hydrogène.

Entretemps, MM. Freund et Gudeman ont préparé quelques autres dérivés de ce groupe [3]).

Les dérivés tétraméthyléniques sont, dans l'ordre cyclique, les homologues immédiatement supérieurs des dérivés triméthyléniques correspondants. Il m'a paru qu'il serait intéressant d'en faire la comparaison au point de vue de leur volatilité relative. Le tableau ci-joint réunit ces deux ordres de composés:

---

[1]) Berichte de Berlin, Bd XVI, S. 1793.

[2]) Journal de la Société chimique de Londres, vol. LXXIX, 1901.

[3]) Berichte de Berlin Bd. XXI, S. 2692, année 1888.

Digitized by Google

		DÉRIVÉS.				DIFFÉRENCE.
		triméthyléniques $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.C\equiv$		tétraméthyléniques $H_2C<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH.C\equiv$		
Hydrocarbure	$-CH_3$ . . .	Eb.	4°.5	Eb.	39°	35°
Alcool	$-CH_2(OH)$.	—	125°—126°	—	143°—144°	17° à 19°
Acide	$-CO(OH)$. .	—	182°	—	194°	12°
Chlorure acide	$-COCl$ . .	—	120°	—	142°—143°	22° à 23°
Ether éthylique	$-CO(OC_2H_5)$	—	134°	—	159°—162°	25° à 28°
Nitrile	$-CN$ . . .	—	135°	—	150°	15°
Amine	$-CH_2(NH_2)$.	—	86°	—	82°—83°	—

On peut croire que certaines déterminations du point d'ébullition de composés tétraméthyléniques manquent de précision. Quoi qu'il en soit, on constate que tous sont notablement moins volatils que les dérivés tétraméthyléniques correspondants. Il n'y a qu'une seule exception qui nous est offerte par l'amine $HC_2<\begin{matrix}CH_2\\HC_2\end{matrix}>HC.CH_2(NH_2)$ [1]).

[1]) Voici quelques considérations qui démontrent que le point d'ébullition 82°-83°, attribué à l'amine en C_5, $H_2C<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH.CH(NH)_2$, par MM. Freund et Gudeman, doit être erroné:

L'acide méthyl-éthyl-acétique $\begin{matrix}H_3C\\H_3C.CH_2\end{matrix}>CH.CO(OH)$ bout à 177°; son correspondant cyclique, l'acide tétraméthylène carbonique $H_2C<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH.CO(OH)$ bout à 195°, soit 18° plus haut, suite de l'élimination de H_2.

L'amine $\begin{matrix}H_3C\\H_3C.CH_2\end{matrix}>CH.CH_2(NH_2)$ est inconnue, mais, suivant toute analogie, elle doit bouillir vers 92°, à l'étage C_5, les dérivés de la forme $\begin{matrix}H_3C\\H_3C.CH_2\end{matrix}>CH.C.$, ayant un point d'ébullition de quelques degrés plus bas que ceux de la forme $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2.CH_2.$ *). Or l'isoamyl-

*) $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2.CH_2(OH)$ Éb. 131°

$CH_3.\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2(OH)$ Éb. 128°

Digitized by Google

Je tends à croire qu'il y a erreur, d'impression peut-être, dans la notice de MM. Freund et Gudeman, d'autant plus que les deux nitriles qui ont servi à préparer les amines sont en concordance.

TROISIÈME PARTIE.

Étude comparative des dérivés $\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.C.$

et des dérivés $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH$

L'étude comparative des dérivés renfermant le système $\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.C.$ à cycle fermé, avec les dérivés correspon-

---

amine $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2.CH_2(NH_2)$, composé bien connu, bout à 95°.

A ce compte, l'amine tétraméthylénique $H_2C<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH.CH_2(NH_2)$ doit bouillir vers 110° (92° + 18° = 110°). On arrive à la même conclusion à peu près, si l'on tient compte des relations de volatilité que l'on constate entre les alcools et les amines correspondantes.

Étage C_4.

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2(OH)$	Éb. 180°	— 40°
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2(NH_2)$	Éb. 68°	
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2(OH)$	Éb. 126°	— 40°
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2(NH)_2$	Éb. 86°	

On voit que la fermeture de la chaîne ne modifie pas les rapports de volatilité. A l'étage C_5, le rapport est un peu différent:

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2.CH_2(OH)$	Éb. 131°	— 36°
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2.CH_2(NH_2)$	Éb. 95°	

Cela étant, le tétraméthylène-carbinol bouillant à 142°—143°, son amine doit bouillir vers 106°—107 (142°—143° moins 36°).

Digitized by Google

dants renfermant le système $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>C.C$ - à chaîne ouverte ramifiée, permet de déterminer la modification que produit dans les propriétés de la molécule totale, l'élimination d'une molécule d'hydrogène et par suite la fermeture de la chaîne carbonée.

Il s'agit des composés isobutyliques et isobutyriques d'une part, $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.$, et des composés éthyléno-éthyliques et éthyléno-acétiques d'autre part, $\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH-.$

L'examen le plus superficiel démontre la différence notable qui existe entre ces deux ordres de composés. Il importe de la préciser dans les cas particuliers. C'est surtout au point de vue physique que cet examen comparatif sera fait.

I. — Densité à l'état liquide.

Ces densités ont été déterminées à 16° et par rapport à l'eau à la même température.

Dérivés monosubstitues.

	Densité.	Différence.
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2Cl$	0.8798	0.0849
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2Cl$	0.9647	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2Br$	1.2722	0.1148
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2Br$	1.3870	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2I$	1.6081 à 19°.5.	0.1169
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2I$	1.7250	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2(NH_2)$	0.7406	0.7800
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2(NH_2)$	0.8114	

Digitized by Google

	Densités.	Différence.
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2(OH)$	0.8008	0.1119
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2(OH)$	0.9122	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2.(O).CO.CH_3$	0.8921	0.0684
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2.(O).CO.CH_3$	0.9605	

β. — Dérivés trisubstitués.

	Densités.	Différence.
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CN$	0.7766	0.1749
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CN$	0.9515	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.COOH$	0.9503	à 20°. 0.1376
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.COOH$	1.0879	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.COCl$	1.0174	à 20°/4° 0.1676
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.COCl$	1.1850	

La simple inspection de ce tableau fait voir que l'élimination de $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$ des dérivés isobutyliques et isobutyriques, en concentrant le carbone sur lui-même, augmente notablement le poids spécifique des composés correspondants de la série éthyléno-éthylique et éthyléno-acétique, bien que le poids moléculaire diminue d'une quantité insignifiante. Et cette augmentation, sensible déjà dans les composés monosubstitués, l'est davantage dans les composés trisubstitués.

On remarque que dans les éthers haloïdes, les différences vont en augmentant du chlore à l'iode à mesure que s'élève le poids moléculaire.

Digitized by Google

γ. Dérivés mixtes: mono- et trisubstitués.

	Densité.	Difference.
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2.O.CO.CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	0.8752	0.0626
$\begin{matrix}H_2C\\H\ C\end{matrix}>CH.CH_2.O.CO.CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	0.9378	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2.O.CO.CH<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}$	0.9208	0.0764
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2.O.CO.CH<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}$	0.9972	

Il est étonnant que dans ce groupe de dérivés, les augmentations de densité entre termes correspondants soient d'un ordre aussi faible.

II. — Volume moléculaire.

Le volume moléculaire dont il est ici question est le volume moléculaire à 16°, représenté par le quotient que donne la division du poids moléculaire par la densité à l'état liquide à cette température.

α. — Dérivés monosubstitués.

	P. M.	Vol. mol.	Diff.
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2Cl$	92.5	105.2	11.4
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2Cl$	90.5	93.8	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2Br$	137.0	113.9	16.61
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2Br$	135.0	97.29	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2I$	184	114.4	9
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2I$	182	105.5	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2(NH_2)$	73	98.56	11.04
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2(NH_2)$	71	87.52	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2(OH)$	74	92.45	13.52
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2(OH)$	72	78.93	

Digitized by Google

	P.M.	Vol. mol.	Diff.
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2.O.CO.CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	144	164.5	13.0
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2.O.CO.CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	142	151.5	
$\begin{matrix}H_3C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2.O.CO.CH<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}$	142	154.2	13.8
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2.O.CO.CH<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}$	140	140.4	

β. — Dérivés trisubstitués.

	P. M.	Vol. mol.	Diff.
$\begin{matrix}H_3C\\H_2C\end{matrix}>CH.CN$	69	88.84	18.42
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CN$	67	70.42	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.COOH$	88	92.60	13.55
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.COOH$	86	79.05	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.COCl$	106.5	104.8	16.64
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.COCl$	104.5	86.16	

On voit ainsi que la transformation de la chaîne ramifiée ouverte en chaîne fermée s'accompagne d'une diminution notable dans le volume de la molécule, d'un véritable tassement des éléments constitutifs de celle-ci. On remarquera que cette condensation est plus considérable dans les dérivés trisubstitués que dans les dérivés monosubstitués.

III. — Volatilité.

α. — Dérivés monosubstitués.

			Différence.
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2Cl$	Eb.	68°,5	17°,5
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2Cl$	Eb.	85°—86°	

Digitized by Google

			Différence
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2Br$	Eb.	92°	18°
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2Br$	Eb.	110°	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2I$	Eb.	117—118°	17°—18°
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2I$	Eb.	135°	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2(NH_2)$	Eb.	67°	19°
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2(NH_2)$	Eb.	86°	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2(OH)$	Eb.	108°	18°
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2(OH)$	Eb.	126°	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2(C_2H_3O_2)$	Eb.	116°	18°
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2(C_2H_3O_2)$	Eb.	134°	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2.(O).CO.CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	Eb.	146°	18°
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH.(O).CO.CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	Eb.	164°	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2.(O).CO.CH<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}$	Eb.	173—174°	17°—18°
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2.(O).CO.CH<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}$	Eb.	191°	

β. — *Dérivés trisubstitués.*

			Différence.
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CN$	Eb.	108°	27°
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CN$	Eb.	135°	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.COOH$	Eb.	155°	27°
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.COOH$	Eb.	182°	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CO(OC_2H_5)$	Eb.	110°	24°
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CO(OC_2H_5)$	Eb.	134° Perkin.	

Digitized by Google

			Différence
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.COCl$	Eb.	92°	27°
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.COCl$	Eb.	119°	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2.(O).CO.CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	Eb.	146°	27° - 28°
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2.(O).CO.CH<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}$	Eb.	173° - 174°	

Ces relations prennent ici une forme très précise. Je les résumerai dans les propositions suivantes:

1°. La transformation de la chaîne ramifiée ouverte en chaîne fermée, du système $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.$ en $\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH-$, a pour conséquence une élévation notable dans le point d'ébullition.

2° L'importance de cette élévation est en rapport avec le degré de substitution qu'a subi le chaînon $-CH_3$, commun aux dérivés à chaîne ouverte et aux dérivés à chaîne fermée:

a) Elle est de 18° à 20° environ pour les dérivés monosubstitués $-CH_2X$;

b) Et de 27° à 28° pour les dérives trisubstitués $-C=$.

Quelques composés démontrent d'une manière intéressante l'exactitude de cette relation, à savoir:

1° Les deux éthers isomères, isobutyrate éthyléno-éthylique et éthyléno-acétate isobutylique par rapport à l'isobutyrate d'isobutyle.

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2.(O).CO.CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$		Eb. 146°	
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2.(O).CO.CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	27°	Eb. 164°	18°
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2.(O).CO.CH<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}$		Eb. 173°	

2°. L'éthyléno-acétate éthyléno-éthylique par rapport à l'isobutyrate d'isobutyle.

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2.(O).CO.CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	Eb. 146°	45°
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2.(O).CO.CH<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}$	Eb. 191°	

Digitized by Google

Existent ici à la fois les deux systèmes mono- et tri-substitué; or 45 est égal à 17° + 28°.

3°. L'éthyléno-acétate d'isobutyle par rapport à l'éthyléno-acétate éthyléno-éthylique.

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2.(O).CO.CH<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}$	Eb. 173°	18°
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2.(O).CO.CH<\begin{matrix}CH_2\\CH^2\end{matrix}$	Eb. 191°	

Il n'est pas inutile de rassembler en un tout unique l'ensemble de ces quatre oxy-éthers, afin d'apercevoir la gradation ascendante des points d'ébullition, en rapport avec la modification progressive de la chaîne carbonée.

$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}>CH.CH_2.(O).CO.CH<\begin{matrix}C\\C\end{matrix}$	Eb. 146°	18°	26°-27°	45° (27 + 18)
$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}>CH.CH_2.(O).CO.CH<\begin{matrix}C\\C\end{matrix}$	Eb. 164°			
$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}>CH.CH_2.(O).CO.CH<\begin{matrix}C\\C\end{matrix}$	Eb. 173°-174°	17°-18°	27°	
$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}>CH.CH_2.(O).CO.CH<\begin{matrix}C\\C\end{matrix}$	Eb. 191°			

IV. — Fusibilité.

		Différence
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CN$	Fus. — 75°	+ 48°
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CN$	Fus. — 27°	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.COOH$	Fus. — 79°	+ 97°
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.COOH$	Fus. + 18°-19°	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CO(NH_2)$	Fus. 128°-129°	— 8°
$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CO(NH_2)$	Fus. 120°	
$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2[CS.NH(C_6H_5)]$	Fus. 85°	+ 2°
$\begin{matrix}H_2C\\H\ C\end{matrix}>CH.CH_2[CS.NH(C_6H_5)]$	Fus. 87°	

Digitized by Google

$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>CH.CH_2.(OH$ à — 85°, encore très mobile.

$\begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}>CH.CH_2.(OH)$ à — 85°, sirupeux

On voit par là que la transformation de la ramure des composés isobutyriques en cycle fermé tricarboné diminue en géneral la fusibilité.

C'est à l'invitation de M. le Professeur Louis Henry que ce travail a été entrepris, et c'est au laboratoire de l'Université de Louvain, soumis à son habile direction, que toutes mes recherches ont été faites.

Qu'il me soit permis d'offrir à ce vénéré Maître l'expression de ma vive gratitude pour les précieux conseils qu'il a bien voulu me donner si généreusement et pour l'intérêt continu qu'il n'a cessé de me témoigner durant le cours de mes études.

Je remercie aussi M. le Professeur Paul Henry de la bienveillance efficace qu'il m'a témoignée pendant toute la durée de mes recherches.

Louvain, octobre 1901.

Digitized by Google

L'anaéropolarimétrie,

PAR *M.* B. H. J. TER BRAAKE.

Introduction.

Le but de cette étude est la détermination du pouvoir rotatoire spécifique des $\left.\begin{matrix}\text{mono}\\ \text{di}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}$ tartrates d'éthyle. Ces combinaisons sont dérivées du tartrate d'éthyle en substituant un ou deux atomes d'hydrogène alcoolique par le sodium ou le potassium.

Le pouvoir rotatoire de ces corps en solution alcoolique se modifiant avec le temps, il me parut nécessaire de faire aussi des recherches sur la cause de ce changement.

Quelques propriétés de ces corps, qui seront mentionnées ci-dessous, m'obligèrent de faire usage d'appareils au moyen desquels ces corps pouvaient être préparés et ensuite introduits dans le tube d'observation du polarimètre, sans qu'il y fût contact avec l'oxygène et l'eau dans l'air.

M. MULDER [1]), qui le premier a préparé ces corps, a trouvé qu'ils s'altèrent sous l'influence de l'oxygène de l'air en se colorant en jaune-brun, et que l'eau transforme le di $\left\{\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}\right.$

---

[1]) Ce Rec. 8, 361.

Digitized by Google

tartrate d'éthyle en tartrate neutre de sodium et de potassium, et le mono $\left\{\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}\right.$ tartrate d'éthyle en tartrate de $\left.\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}\right\}$ éthyle.

Ces transformations sont représentées par les équations suivantes, p. e. pour le mono-sodium tartrate d'éthyle:

$$\begin{array}{l} CO.CO_2H_5 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + C_2H_5.ONa = \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH.ONa \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + C_2H_5.OH$$

$$a.\ \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH.ONa \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + NaOH$$

$$b.\ \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + NaOH = \begin{array}{l} CO.ONa \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + C_2H_5.OH$$

De la même manière M. Mulder a expliqué la transformation de

$$\begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH.ONa \\ | \\ CH.ONa \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} \quad \text{en} \quad \begin{array}{l} CO.ONa \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.ONa \end{array}.$$

Cette supposition est encore basée sur le fait, que le tartrate d'éthyle neutre est saponifié par l'eau avec formation de l'éther acide (p. e. par l'humidité de l'air), et par conséquent plus facilement par la potasse (et soude) caustique.

Ces transformations, maintenant, peuvent empêcher après

Digitized by Google

quelque temps l'observation du pouvoir rotatoire, parce que les solutions des corps deviennent opaques; d'ailleurs elles rendent la détermination du résultat du pouvoir rotatoire erronée, comme le calcul suivant l'explique:

Quand on fait usage p. e. de 10 c.M³. d'une solution alcoolique de mono-sodium tartrate d'éthyle, dans laquelle se trouve 1 m.gr. d'eau, celle-ci peut transformer 0.012 gr. de mono-sodium tartrate d'éthyle (lévogyre) en du tartrate de sodium-éthyle (dextrogyre). Cette transformation fait diminuer la déviation polarimétrique $[\alpha_D]$ de $-0.12°$ pour une colonne de 20 c.M., ce qui donne une erreur de 3.5°—0.5° pour des concentrations de 7—40%.

Il est donc clair, qu'il faut préparer les $\begin{matrix}\text{mono}\\\text{di}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{sodium}\\\text{potassium}\end{matrix}\right.$ tartrates d'éthyle avec beaucoup plus de soin que jusqu'ici, car les corps qu'il faut employer dans ce but en quantités déterminées (de l'alcool pur, du tartrate d'éthyle et du $\begin{matrix}\text{sodium}\\\text{potassium}\end{matrix}$) ont une grande affinité pour l'eau.

Préparation du $\begin{matrix}\text{mono}\\\text{di}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{sodium}\\\text{potassium}\end{matrix}\right.$ tartrate d'éthyle. La méthode de préparation de ces corps donnée par M. Mulder [1]) qui, ayant dissout du $\begin{matrix}\text{sodium}\\\text{potassium}\end{matrix}$ dans de l'alcool pur, y ajoutait la quantité calculée de tartrate d'éthyle (travaillant autant que possible dans une atmosphère d'hydrogène), fut changée de manière, qu'on ajoute le tartrate d'éthyle à la solution alcoolique de l'éthylate de $\begin{matrix}\text{soude}\\\text{potasse}\end{matrix}$.

Pour éviter l'absorption de l'humidité de l'air durant la préparation, et pour introduire les corps dans le tube d'observation du polarimétre sans qu'il y ait contact avec l'air, j'ai fait usage de quelques appareils, décrits pag. 158.

---

[1]) Ce Rec. 8, 361.

Digitized by Google

Ce mémoire est divisé en neuf parties, à savoir:

I. Description des appareils.
II. Mode opératoire.
III. Préparation du tartrate d'éthyle et de l'alcool purs.
IV. Détermination du pouvoir rotatoire spécifique.
V. Résultats.
VI. Expériences pour résoudre la question, s'il y a formation de stéréoisomères des $\left.\begin{matrix}\text{mono}\\ \text{di}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}$ tartrates d'éthyle en préparant ces corps.
VII. Expériences pour déterminer la cause du changement du pouvoir rotatoire avec le temps.
VIII. Partie théorique.
IX. Abrégé des résultats.

I. *Description des appareils.*

1. De petits flacons en verre (à paroi forte), représentés par la Fig. 1 (échelle $^1/_2$).

a et *b* sont des robinets; le col du flacon est rodé sur le bouchon *c* et sur le bouchon faisant corps avec le tube *x* de la Fig. 3. La longueur du tube gauche est telle, qu'on peut mettre le flacon à l'appareil de la Fig. 3, de la manière que cette figure indique.

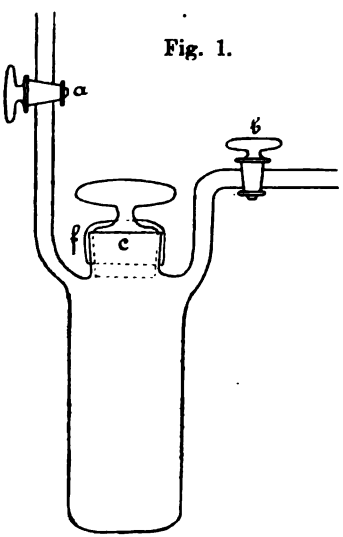


Fig. 1.

Pour fermer le flacon hermétiquement, on adapte autour du col un tube en caoutchouc *f*, de manière qu'il couvre en partie le bouchon de verre *c*.

Le diamètre du tube en

Digitized by Google

caoutchouc est tel, qu'il exige quelque effort pour le pousser autour du col.

2. Un cylindre d'argent pour peser le sodium / potassium, sans qu'il y ait contact avec l'air.

Cet appareil est représenté par la Fig. 2 (échelle $^4/_7$).

Dans le cylindre se trouve une baguette de verre *a*, munie d'une division. L'épaisseur de la baguette est telle, qu'elle peut monter et descendre aisément dans le cylindre.

La baguette est aplatie à l'extrémité. Autour de la partie supérieure du cylindre se trouve un tube en caoutchouc *d*, qui couvre également en partie la baguette de verre, de manière qu'on puisse mouvoir la baguette, tandis que la partie supérieure du cylindre est tout à fait à l'abri de l'air.

Le cylindre peut être fermé en bas par un petit cylindre de verre *b*, autour duquel se trouve un petit tube de caoutchouc.

e est une anse de fer.

Autour du cylindre se trouve un petit tube de caoutchouc *f*, d'une telle épaisseur, qu'il peut fermer hermétiquement le col du flacon de la Fig. 1.

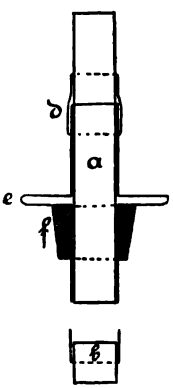


Fig. 2.

3. Une pipette, munie d'un aspirateur. Autour de la pipette se trouve un bouchon de caoutchouc, qui s'adapte sur le col du flacon de la Fig 1.

4. Appareil servant à transporter les corps, dont le pouvoir rotatoire doit être mesuré, du flacon dans lequel ils ont été préparés dans le tube d'observation du polarimètre, et ensuite de ce tube dans le flacon, sans qu'il y ait contact avec l'air (anaéropolarimètre).

Cet appareil, représenté par la Fig. 3, est en verre, excepté la monture de nickel avec filet, sur lequel peuvent être vissés deux anneaux de cuivre *F* et *F'*. La monture

Digitized by Google

est attachée au verre avec du gypse. Les petites plaques de verre *a* et *a'* ferment hermétiquement le tube intérieur. Dans ce but on a fait glisser de petits tubes en caoutchouc *g* et *g'*, en les étendant fortement, autour des bords des petites plaques de verre, de manière qu'une partie des tubes en caoutchouc couvre les bords du tube intérieur. On ne peut pousser le caoutchouc sur le tube qu'en faisant le vide partiel, de manière que les plaques en verre soient pressées contre le tube intérieur.

La partie supérieure du tube *x* se courbe rectangulaire-

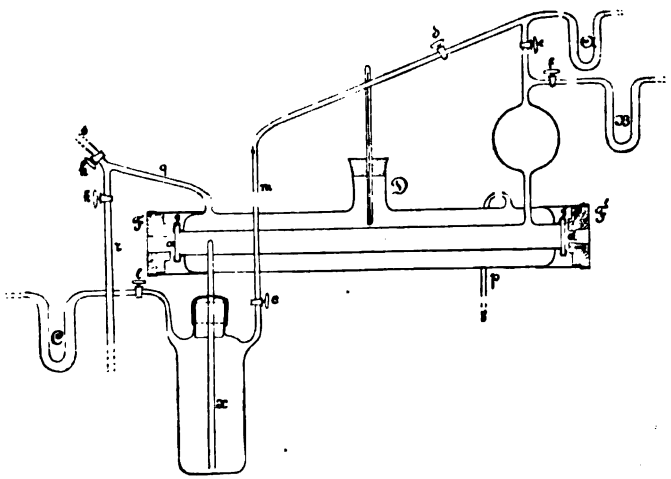


Fig. 3.

ment et est en communication avec le tube d'observation. Le tube *A* contient de l'acide sulfurique; il est en communication avec une bouteille manométrique (vide partiel). *B* et *C* sont deux appareils pour sécher l'hydrogène, qui se dégage dans un appareil spécial.

Pour pouvoir déterminer l'influence de la température sur le pouvoir rotatoire, le tube intérieur est entouré d'un manteau avec un tube latéral *D*, qui porte un thermomètre. Le tube intérieur peut être porté à température constante par un courant d'eau, qui arrive par les tubes *r* et *q* (dont la

Digitized by Google

plus grande partie est en caoutchouc à parois épaisses) et s'écoule par le tube *p*. Le tube *r* est en communication avec un réservoir d'eau de la température indiquée. Les tubes *p*, *q* et *r* et l'espace entre le manteau et le tube d'observation forment un siphon.

On remplit ce siphon de la manière suivante. Le tube *r*, muni du robinet *k*, porte le tube *s* avec le robinet *h*. Le tube *s* est en communication avec un flacon d'eau. En ouvrant le robinet *h*, après avoir fermé *k*, l'eau du flacon remplit la partie droite du siphon; alors *k* est ouvert et *h* fermé. Parce que l'eau s'écoule par la partie droite du siphon, une partie de l'eau du réservoir gauche est aspirée dans le tube *r*. En répétant ces manipulations le siphon est rempli.

Pour maintenir d'une manière simple la température à peu près constante, les réservoirs d'eau se trouvaient dans la cave du laboratoire. En hiver cependant la température de l'eau du réservoir doit être élevée à la température d'été. La température de cette eau est lue sur le thermomètre de l'appareil.

Les expériences préliminaires montrèrent que la température de ce thermomètre était la même que celle d'espace dans l'intérieur du tube d'observation, quand l'eau était quelques minutes en circulation.

II. *Avec les appareils décrits ci-dessus on a travaillé de la manière suivante.*

1. Pesage du sodium / potassium sans qu'il y ait contact avec l'air.

Sur le métal nettoyé, à surface métallique, on place rapidement le cylindre de la fig. 2, qui est tout rempli avec la baguette de verre.

Digitized by Google

En pressant le cylindre dans le métal, la baguette de verre est soulevée par le métal qui entre. Quand la quantité du métal dont on a besoin se trouve dans le cylindre (cette quantité peut être évaluée par la longueur de la partie soulevée de la baguette) le métal qui se trouve à l'extérieur est enlevé; ensuite on pousse rapidement l'appareil *b* de la fig. 2 sur l'ouverture du cylindre. Après avoir pesé celui-ci avec le métal, on le pèse ensuite seul.

2. Préparation de la solution alcoolique de l'éthylate de $\begin{matrix}\text{soude.}\\ \text{potasse.}\end{matrix}$

A cet effet le flacon de la fig. 1 avec l'alcool pur (voir pag 166), refroidi par de l'eau, est mis en communication avec un tube en U rempli de morceaux de potasse caustique. Le tube en U est relié à un appareil producteur d'hydrogène. Celui-ci est desséché avant d'entrer dans le tube en U. Le robinet *b* est ouvert, le bouchon *c* est soulevé (à ce moment un courant d'hydrogène sec passe donc sur l'alcool) et le cylindre avec le métal (voir sous 1) est placé rapidement dans le col du flacon. Alors on enfonce la baguette de verre et le métal tombe dans l'alcool. On remplace le cylindre par le bouchon *c*. Le cylindre est fermé avec l'appareil *b* et pesé. Ensuite on détache l'appareil pour sécher l'hydrogène du tube rempli de potasse caustique, et quand le métal est dissout dans l'alcool le robinet *b* est fermé.

3. Pour ajouter le tartrate d'éthyle à la solution de $\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}$ on opère de la manière suivante.

On met un autre flacon (voir Fig. 1) avec du tartrate d'éthyle (voir pag. 165) en communication avec un tube en U, rempli de potasse caustique; ce tube est traversé par un courant d'hydrogène sec. (En soulevant le bouchon un courant d'hydrogène sec passe donc sur le tartrate d'éthyle.) La pipette est placée dans le col du flacon et remplie par

Digitized by Google

aspiration. Ensuite on fixe la pipette sur le col du flacon contenant la solution de l'alcoolate (ce flacon est en communication avec les tubes indiqués pag. 162), et on y ajoute la quantité calculée du tartrate d'éthyle.

4. Description de la manière dont on opère avec l'appareil représenté par la Fig. 3.

Après avoir lavé l'appareil avec de l'alcool on le sèche dans un courant d'air; les petites plaques de verre sont ensuite adaptées hermétiquement de la manière décrite au tube intérieur. La fermeture hermétique peut être contrôlée en combinant l'appareil avec un tube en U à de l'acide sulfurique en communication avec un manomètre.

On met ensuite l'appareil dans le polarimètre en le couvrant avec un morceau de toile noire. En ouvrant le robinet *f*, un courant d'hydrogène sec est dirigé à travers l'appareil. On observe le point zéro du polarimètre et on remplit le siphon avec de l'eau.

Ensuite on met le flacon avec la solution des corps, dont le pouvoir rotatoire doit être mesuré, en communication avec l'appareil *c*. On ouvre le robinet *l*, le bouchon de la bouteille est soulevé et celle-ci est adaptée à l'appareil comme Fig. 3 l'indique. (Un courant d'hydrogène sec passe donc sur la surface du liquide). Le tube en caoutchouc sur le col de la bouteille est tourné, de sorte qu'il y a une fermeture hermétique et que la bouteille ne peut pas tomber.

Pour aspirer le liquide dans le tube d'observation on ouvre le robinet *e* (les robinets *d*, *f* et *c* restent fermés). Quand le tube est rempli *e* et *l* sont fermés.

Pour la détermination de la densité, le liquide doit être conduit du tube d'observation dans la bouteille. A cet effet on ouvre les robinets *f*, *d* et *c* (les autres robinets étant fermés).

Digitized by Google

III. *Préparation du tartrate d'éthyle et de l'alcool pure.*

Tartrate d'éthyle. J'ai suivi la méthode de M. Anschütz [1]), comme celle-ci est appliquée, avec quelques modifications, au laboratoire „Leeuwenbergh".

Dans un matras en combinaison avec un réfrigérant ascendant on introduit 100 gr. d'acide tartrique et 100 gr. d'alcool abs. ord. Le matras est chauffé dans un bain-marie, jusqu'à ce que l'acide tartrique soit dissout.

La solution est saturée avec de l'acide chlorhydrique et abandonnée sous un exsiccateur. Quatre semaines après elle est délivrée de l'alcool et de l'acide chlorhydrique.

Dans ce but le liquide obtenu dans plusieurs préparations est introduit dans une cornue. Le récipient de la cornue est en liaison avec trois tubes en U, dont celui qui est au milieu contient de l'eau, et les deux autres de l'acide sulfurique. Ces tubes sont en communication avec un manomètre et celui-ci avec une pompe à mercure. La cornue est placée dans un bain-marie, on fait le vide et quand le dégagement de gaz est fini, la cornue est chauffée graduellement, de manière que la température monte en dix jours environ de 30° à 100°, tandis que le contenu des tubes est renouvelé chaque jour et le récipient vidé, quand il est nécessaire.

Ce qui reste dans la cornue est de nouveau saturé avec de l'acide chlorhydrique, abandonné sous un exsiccateur et délivré après quatre semaines de l'alcool et de l'acide chlorhydrique. Ensuite le liquide est introduit dans un matras placé dans un bain d'huile, couvert d'une plaque d'asbeste; le flacon est relié à un récipient et un tube en U à acide sulfurique; ce dernier est en combinaison avec un tube avec de l'eau et un nouveau tube à acide sulfurique. Viennent ensuite un manomètre et puis la pompe à mercure.

---

[1]) B. 13, 1176.

Digitized by Google

Le matras est fermé par un bouchon, livrant passage à un tube capillaire (Fig. 4); celui-ci est traversé par un

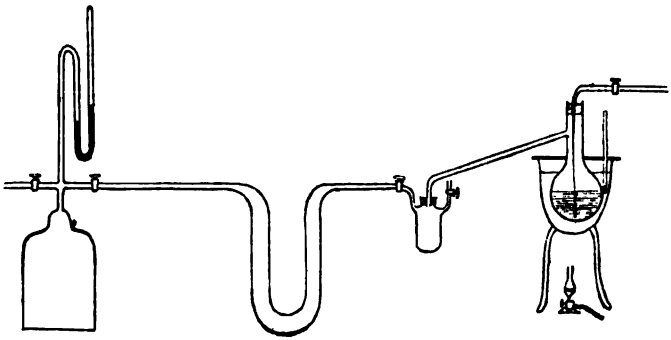


Fig. 4.

courant faible d'hydrogène pour éviter les secousses du liquide.

J'ai destillé à 160°—170° sous une pression de 7—10 m.m.

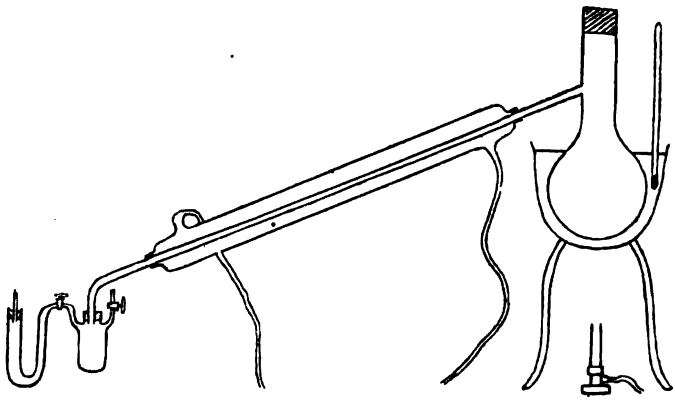


Fig. 5.

Le dégagement de l'acide chlorhydrique étant fini, un tube avec de l'acide sulfurique et un avec de l'eau furent enlevés et le matras fut relié à un flacon représenté par la Fig. 1, dans lequel on recueillit l'éther. La distillation finie, les

Digitized by Google

robinets sont fermés; le flacon est abandonné sous un exsiccateur.

Alcool pur. J'ai suivi la méthode, dont on fait usage au laboratoire „Leeuwenbergh". On dissout dans un matras en refroidissant 10 gr. de sodium dans 100 gr. d'alcool absolu ordinaire. Ce qui passe entre 120°—150° est employé pour les expériences.

Un flacon comme le représente la Fig. 1 fut séché et relié à un tube en U à potasse caustique. Le robinet *a* fut fermé, *b* (reliant le flacon avec le tube en U) étant ouvert. Ensuite, quand la température du bain d'huile, dans lequel se trouve le matras, est de 120°, je liai le réfrigérant du matras avec le flacon (le robinet *b* est ouvert, *a* fermé) comme l'indique la fig. 5.

IV. *Détermination du pouvoir rotatoire spécifique.*

Les observations polarimétriques ont été faites avec un appareil Laurent.

Calcul des résultats. La manière de déterminer la masse du $\frac{\text{sodium}}{\text{potassium}}$ est indiquée pag. 159.

La masse de l'alcool est trouvée en soustrayant la masse du flacon et celle du $\frac{\text{sodium}}{\text{potassium}}$ de la masse du flacon avec la solution de l'éthylate de $\frac{\text{soude}}{\text{potasse}}$. A cette différence on additionne: *a*) la masse de l'hydrogène, qui se dégage quand le métal se dissout dans l'alcool, *b*) une correction, qui tient compte de ce qu'à la premiére pesée le flacon est rempli d'air, tandis qu'à la seconde pesée la solution d'éthylate de $\frac{\text{soude}}{\text{potasse}}$ et l'hydrogène ont pris la place de l'air.

La quantité de $\frac{\text{mono}}{\text{di}}\left\{\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}\right.$ tartrate d'éthyle est

Digitized by Google

calculée en soustrayant la masse du flacon avec la solution d'éthylate de $\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}$ et celle de l'hydrogène, qui se dégage quand le métal se dissout dans l'alcool, de la somme des masses du flacon avec la solution de $\begin{matrix}\text{mono}\\ \text{di}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}\right.$ tartrate d'éthyle et de $\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium.}\end{matrix}$

La quantité d'alcool qui s'évapore, quand le liquide est aspiré dans le tube polarimétrique, peut être négligée.

Il est clair, qu'on ne peut pas ajouter le tartrate d'éthyle à la solution de l'éthylate de $\begin{matrix}\text{soude}\\ \text{potasse}\end{matrix}$ en quantité calculée. Quand un excès de tartrate se trouve en présence de la combinaison di $\left\{\begin{matrix}\text{sodique}\\ \text{potassique}\end{matrix}\right.$, il se forme aussi un peu de la combinaison mono $\left\{\begin{matrix}\text{sodique}\\ \text{potassique}\end{matrix}\right.$. Dans ce cas on calcule la concentration de celle-ci et ensuite la déviation polarimétrique α_D due à cette combinaison (en supposant que les pouvoirs rotatoires des combinaisons mono et di ne s'influencent pas).

Cette déviation est soustraite de la déviation mesurée et cette différence est prise pour α, dans la formule $[\alpha]_D^{18} = \frac{100\alpha}{l \times c}$ pour le calcul du pouvoir rotatoire de la combinaison di $\left\{\begin{matrix}\text{sodique}\\ \text{potassique}\end{matrix}\right.$.

Pour les combinaisons mono $\left\{\begin{matrix}\text{sodique}\\ \text{potassique}\end{matrix}\right.$ on calcule de la même manière la déviation angulaire de l'excès du tartrate et on l'additionne à la déviation mesurée. Dans quelques expériences avec la combinaison mono-sodique j'avais ajouté trop peu de tartrate d'éthyle. J'ai calculé alors la déviation angulaire de la combinaison di $\left\{\begin{matrix}\text{sodique}\\ \text{potassique}\end{matrix}\right.$, qui s'est formée, et j'ai soustrait celle-ci de la déviation mesurée.

Dans les tableaux pag. 170 on trouve sous:

Digitized by Google

l la longueur en décimètres du tube d'observation,

P le poids en grammes, dont le pouvoir rotatoire fut déterminé, dans 100 gr. de la solution,

p_e le poids en grammes du tartrate d'éthyle, dans 100 gr. de la solution,

p_m le poids en grammes du mono $\left\{\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}\right.$ tartrate d'éthyle dans 100 gr. de la solution,

p_{di} le poids en grammes du di $\left\{\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}\right.$ tartrate d'éthyle dans 100 gr. la solution,

d la densité de la solution,

c le poids du corps en grammes, dont le pouvoir rotatoire doit être déterminé, dans 100 c. c. de la solution,

α_1 la déviation angulaire, immédiatement après la préparation,

α_2 la déviation angulaire, qui serait mesurée, s'il n'y avait pas d'autres corps actifs,

$[\alpha]_D^{18}$ le pouvoir rotatoire calculé par la formule $[\alpha]_D^{18} = \frac{100\,\alpha_2}{l.\,P.\,d}$,

$[m]_D^{18}$ le p. r. moléculaire $= \frac{100}{m} \times [\alpha]_D^{18}$; ($m =$ le poids moléculaire).

A cause de la diminution (voir p. 169) du p. r. avec le temps, il y a une différence entre la déviation, qu'on a mesurée et celle qu'on mesurerait immédiatement après la préparation (la déviation fut mesurée environ dix minutes après la préparation). On a pris pour α_1 une valeur, obtenue de la déviation mesurée par une extrapolation.

Digitized by Google

V. *Résultats.*

a. La solution du monosodium tartrate d'èthyle est lévogyre (concentration environ 7).

Voulant éliminer les fautes d'observation, j'ai déterminé quelques fois de suite la déviation angulaire; celle-ci diminua. (Dans le cas où la formation du monosodium tartrate d'éthyle n'est pas finie et où cette formation continue durant l'observation, une augmentation de la déviation en doit résulter). Apres quelques moments l'observation fut impossible par la formation d'une gelée.

Ensuite le corps fut préparé de nouveau, mais dans une concentration moindre, dans l'espoir d'empêcher la formation de la gelée; au contraire, elle se forma encore plus rapidement.

Alors je recourus à une concentration plus grande, et je réussis enfin de cette manière à empêcher la formation de la gelée. Quant au di-sodium tartrate d'éthyle, quelques expériences échouèrent, aussi en se servant de petites concentrations.

En se servant de concentrations très grandes, la gelée se présenta également (d'une autre apparence cependant, que pour des concentrations plus petites).

La susdite gelée ne se forme qu'après un long délai avec le $\left.\begin{matrix}\text{mono}\\ \text{di}\end{matrix}\right\}$ sodium tartrate d'éthyle, et tout de suite avec le $\left.\begin{matrix}\text{mono}\\ \text{di}\end{matrix}\right\}$ potassium tartrate d'éthyle, de sorte que l'observation de ces derniers corps était impossible à de grandes concentrations (du moins à la température de 18°).

Digitized by Google

Mono-sodium tartrate d'éthyle.

	b	P		d	c	α_1	α_2	$[\alpha]_D^{18}$	$[m]_D^{18}$
1	2.004	8.98	p_e 0.00	0.8181	7.35	— 3°.25	— 3°.25	— 22°.1	— 50°.3
2	2.128	13.20	p_e 0.49	0.8424	11.12	— 5°.95	— 6°.03	— 25°.5	— 58°.0
3	2.128	16.14	p_e 0.12	0.8540	13.78	— 8°.02	— 8°.04	— 27°.4	— 62°.3
4	2.128	19.61	p_{di} 0.41	0.8677	17.02	— 10°.93	— 10°.63	— 29°.4	— 66°.9
5	2.004	20.02	p_e 0.25	0.8732	17.48	— 10°.20	— 10°.25	— 29°.3	— 66°.6
6	2.128	29.67	p_e 0.25	0.9126	27.08	— 18°.90	— 18°.95	— 32°.9	— 74°.8
7	2.128	35.62	p_{di} 1.69	0.9406	33.50	— 25°.50	— 24°.15	— 33°.9	— 77°.1
8	2.004	37.08	p_{di} 0.38	0.9475	35.13	— 25°.30	— 24°.95	— 35°.4	— 80°.5

D'où les formules d'interpolation suivantes:

$$[\alpha]_D^{18} = -10°.47 - \frac{37°.15 \times P}{19°.42 + P}$$

$$[m]_D^{18} = -25°.43 - \frac{P \times 84°.17}{20°.19 + P}$$

Di-sodium tartrate d'éthyle.

	l	P	p_m	d	c	α_1	α_2	$[\alpha]_D^{18}$	$[m]_D^{18}$
1	2.128	8.89	1.89	0.8331	7.41	— 6°.85	— 6°.82	— 43°.3	— 107°.9
2	2.004	13.81	0.08	0.8548	11.80	— 10°.16	— 10°.18	— 42°.8	— 106°.7
3	2.128	18.00	1.20	0.8791	15.82	— 15°.50	— 14°.96	— 44°.4	— 110°.7
4	2.128	24.72	0.31	0.9182	22.70	— 21°.25	— 21°.10	— 43°.7	— 108°.9

Digitized by Google

Mono-potassium tartrate d'éthyle.

	l	P	p_e	d	c	α_1	α_2	$[\alpha]_D^{18}$	$[m]_D^{18}$
1	2.128	9.59	0.17	0.8334	7.99	— 3.°50	— 3°.52	— 20°.7	— 50°.4
2	2.128	20.76	0.23	0.8810	18.29	— 9°.84	— 9°.88	— 25°.4	— 61°.8
3	2.128	22.80	0.52	0.8877	20.24	— 11°.28	— 11°.37	— 26°.4	— 64°.2
4	2.128	24.60	0.67	0.8974	22.08	— 12°.92	— 13°.04	— 27°.8	— 67°.6
5	2.128	33.09	0.00	0.9350	30.94	— 22°.05	— 22°.05	— 33°.5	— 81°.5

D'où les formules d'interpolation suivantes:

$$[m]_D^{18} = -44°.24 + \frac{P \times 29°.53}{-55°.57 + P}$$

L'observation du N°. 4 était assez difficile.

α_1 du N°. 5 fut mesurée d'abord 45 min. après la préparation; après l'observation j'ai traité la solution avec de l'eau. Dans le produit de transformation j'ai déterminé la quantité inactive (voir pag. 176).

Di-potassium tartrate d'éthyle.

	l	P	p_m	d	c	α_1	α_2	$[\alpha]_D^{18}$	$[m]_D^{18}$
1	2.004	14.75	0.00	0.8822	13.01	— 6°.57	— 6°.57	— 25°.2	— 70°.8
2	2.128	18.91	0.08	0.8904	16.84	— 9°.39	— 9°.37	— 26°.2	— 73°.6
3	2.128	18.42	3.88	0.8999	16.58	— 10°.80	— 9°.38	— 26°.6	— 74°.8
4	2.128	21.61	2.54	0.9060	19.58	— 12°.00	— 11°.08	— 26°.6	— 74°.8

Dans ces combinaisons α_1 ne pouvait pas être déterminée avec précision.

Digitized by Google

b. Sur l'influence de la température sur le pouvoir rotatoire. Vu le changement du pouvoir rotatoire avec le temps, cette influence ne peut être déterminée que qualitativement.

La déviation d'une solution de mono-sodium tartrate d'éthyle était de — 2°.59 (T = 18°).

Après avoir environné le tube d'observation d'un courant d'eau de 30°, pendant 5 minutes, la déviation était de — 2°.32. Ensuite on se servit d'un courant d'eau de 18°, et au moment où la température du liquide dans le tube d'observation s'était abaissée jusqu'à 18°, la déviation était de —2°.45.

Il en résulte qu'un accroissement de la température fait diminuer le p. r.

On obtient le même résultat avec le mono-potassium tartrate d'éthyle.

c. Sur la vitesse de la diminution du pouvoir rotatoire. Des expériences systématiques (p. e. sur l'influence de la température et de la concentration) n'ont pas été faites, parce que la diminution à la température ordinaire n'est finie qu'après quelques semaines, et qu'il est difficile d'avoir la température constante durant ce temps, tandis qu'en augmentant la température les fautes d'observation deviennent trop grandes. De telles expériences, pour le reste, ont peu de valeur, à moins que l'influence des corps inactifs, qui se forment, sur le p. r. ne soit connue.

Cependant il résulte de mes observations que les quatre corps en solution alcoolique peuvent être rangés selon la vitesse, avec laquelle leur déviation polarimétrique diminue (sous des circonstances égales): di-potassium, mono-potassium, di sodium, mono-sodium tartrate d'éthyle.

De mes observations résulte encore, que la vitesse de transformation du mono-sodium tartrate d'éthyle augmente quand la concentration diminue.

d. Sur l'influence qu'exerce la manière de pré-

Digitized by Google

paration du mono $\left\{\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}\right.$ tartrate d'éthyle sur les résultats du pouvoir rotatoire.

Contrairement à la méthode de M. Mulder j'ai ajouté le tartrate d'éthyle à la solution de l'éthylate de $\frac{\text{soude}}{\text{potasse}}$. Il est clair que dans la préparation suivie par moi, la substitution de l'hydrogène a lieu au commencement sous des circonstances, où plus de molécules d'éthylate de $\frac{\text{soude}}{\text{potasse}}$ peuvent avoir contact avec un certain nombre de molécules du tartrate d'éthyle, qu'en suivant la méthode de M. Mulder.

Il pourrait en résulter, que dans mes expériences il y aurait substitution dans une partie des molécules du tartrate d'éthyle de deux atomes d'hydrogène, tandis qu'une partie du reste ne serait pas changée. Cela pourrait causer une diminution du p. r.

On prépara une solution de mono-sodium tartrate d'éthyle (la solution de l'éthylate de soude fut ajoutée au tartrate) et le p. r. fut mesuré; les résultats suivants furent obtenus:

l	P	p	d	α_1	α_2	$[\alpha]_D^{18}$
2.00	22.87	2.84	0.8950	— 12°.25	— 12°.60	— 30°.8

Calculé de la formule d'interpolation de pag. 170 $[\alpha]_D^{18} =$ — 30°.6.

e. Discussion des résultats. De ce qui est mentionné ci-dessus il résulte, que le pouvoir rotatoire du tartrate d'éthyle change de signe en substituant de l'hydrogène alcoolique par du sodium ou potassium. En comparant ces résultats avec ce qu'on attendrait selon la règle de M. Guye, on voit que celle-ci, comme dans tant d'autres cas, ne s'accorde pas avec les faits.

Il résulte encore de mes observations (aussi en rapport avec ce qui est mentionné pag. 175), que la substitution de l'hydro-

Digitized by Google

gène alcoolique par du $\begin{matrix}\text{potassium}\\ \text{sodium}\end{matrix}$ est certainement finie en quelques minutes (pratiquement).

VI. *Expériences pour déterminer s'il y a formation de stéréoisomères des* $\begin{matrix}\textit{mono}\\ \textit{di}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\textit{sodium}\\ \textit{potassium}\end{matrix}\right.$ *tartrates d'éthyle en préparant ces corps.*

Il est clair que les déterminations du pouvoir rotatoire des corps examinés ont seulement de la valeur, si l'acide tartrique conserve son activité optique durant la transformation en tartrate d'éthyle, et pendant la substitution de l'hydrogène alcoolique de ce dernier corps par du sodium ou potassium.

a. Du tartrate d'éthyle rectifié est saponifié par un excès de soude caustique. On ajouta la lessive diluée par parties, et en refroidissant. Après une semaine on précipita avec de l'alcool; le précipité fut séché à l'air et ensuite transformé en tartrate de calcium, qui fut examiné sous le microscope (méthode de M. Holleman) [1]). On n'observa que des cristaux du tartrate droit de calcium.

b. Du di-sodium tartrate d'éthyle (5 minutes après la préparation) fut traité avec de l'eau; le précipité fut lavé à l'alcool et séché à l'air jusqu'à poids constant.

0.3080 gr. de ce corps donnèrent 0.1888 gr. Na_2SO_4.

Trouvé: Na 20.03 %.

Calculé pour: $C_4H_4O_6Na_2$, 2 aq.: „ 19.88 %.

De 1.1378 gr. de ce corps, dissous dans 7.376 gr. d'eau, on déterminа le p. r.:

l	p	d	α	$[\alpha]_D^{18}$
2.200	6.15	1.0397	+ 3°.59	+ 25°.6

---

[1]) Ce Rec. 17, 79.

Digitized by Google

Calculé suivant la formule d'interpolation de THOMSEN [1]) $[\alpha]_D^{18} = + 26°.07$.

La déviation d'une autre solution de di-sodium tartrate d'éthyle avait diminué de — 21°.25 jusqu'à — 21°.0 (environ) quand on y ajouta de l'eau; le précipité fut traité de la manière, indiquée ci-dessus.

0.3867 gr. de ce corps donnèrent 0.2374 gr. $Na_2 SO_4$.

Trouvé: Na 20.03 %.

Calculé pour: $C_4 H_4 O_6 Na_2$, 2 aq.: „ 19.88 %.

De 0.9509 gr. de ce corps, dissous dans 16.752 gr. d'eau, on déter_ mina le p. r.:

l	p	d	α	$[\alpha]_D^{15}$
1.00	5.37	1.0310	+ 1°.40	25°.85

Calculé suivant la formule d'interpolation de THOMSEN $[\alpha]_D^{15} = + 26°.1$, donc 0.9 % étaient inactifs (en supposant que la combinaison inactive n'influence pas le p. r. du tartrate de sodium), tandis que $[\alpha]_D^{15}$ du di-sodium tartrate d'éthyle avait diminué environ de 1.1 %.

c. Le mono-sodium tartrate d'éthyle fut traité avec de l'eau immédiatement après la préparation. Le précipité fut transformé en acide, dont le sel de calcium fut examiné sous le microscope. Je ne pus constater que le tartrate droit de calcium.

d. Le mono-potassium tartrate d'éthyle. La déviation d'une solution de ce corps avait diminué de — 11°.28 jusqu' à — 9°.27 (environ). Après avoir ajouté de l'eau à la solution, l'alcool fut évaporé et le résidu séché dans un exsiccateur (quant au dosage de ce corps voir pag. 187).

0.3053 gr. furent dissous dans 15.692 gr. d'eau; le p. r. de la solution fut déterminé:

l	p	d	α	$[\alpha]_D^{18}$
2.1987	1.91	1.0683	+ 1°.09	+ 24°.33

[1]) J. pr. Ch. (2) 34, 79.

Digitized by Google

Suivant Landolt $[\alpha]_D^{18}$ du tartrate de potassium-éthyle est = 29.°91 (c = 11), donc ± 18.6 % du corps sont inactifs, tandis que la déviation de mono-potassium tartrate d'éthyle avait diminué environ de 18.6 %.

A une autre solution du mono-potassium tartrate d'éthyle (No. 5 pag. 171) on ajouta de l'eau. Après évaporation de l'alcool, le résidu fut séché.

2.3324 gr. de ce corps furent dissous dans 18.130 gr. d'eau; le p. r. de la solution fut déterminé.

l	p	d	α	$[\alpha]_D^{18}$
2.198	11.39	1.0780	+ 6°.43	+ 23°.85

Suivant Landolt $[\alpha]_D^{20}$ = + 29°.91 (c = 11.08). Cette détermination avait pour but de déterminer α_1 de No. 5 pag. 171.

e. Le potassium tartrate d'éthyle. Une solution de ce corps fut, immédiatement après la préparation, traitée avec de l'eau. Après évaporation de l'alcool, le résidu fut transformé en sel de calcium. Examiné sous le microscope, il ne montra que les formes du tartrate droit de chaux.

VII. *Expériences pour déterminer la cause du changement du pouvoir rotatoire avec le temps.*

Ayant fait en vain quelques efforts pour trouver la cause du dit changement du p. r., j'ai examiné si les corps sont transformés spontanément en des stéréo-isomères.

Dans ce but j'ajoutai de l'eau à une solution alcoolique de di-sodium tartrate d'éthyle, qui avait séjourné pendant quatorze jours (la déviation avait diminué de — 16°.00 à — 0°.50) [1]. Le précipité formé fut lavé à l'alcool abs. ord. et séché à l'air jusqu'à poids constant.

---

[1]) Cette expérience fut faite pendant l'été.

Digitized by Google

0.2737 gr. de ce corps (un peu coloré en jaune) donnèrent 0.1782 gr. Na_2SO_4.
Trouvé: Na 21.11 %.
Calculé pour: $C_4 H_4 O_6 Na_2$, 2 aq.: „ 20.03 %.

Ce corps, dissout dans de l'eau, avait un pouvoir rotatoire d'environ + 1°. Il est donc vraisemblable, que le di-sodium tartrate d'éthyle s'est transformé en des stéréoisomères. Pour mettre ce fait hors de doute je me suis procuré l'acide de ce produit (suivant la méthode de HOLLEMAN) [1]). Celui-ci fut précipité à chaud avec du chlorure de calcium; l'examen microscopique montra que le sel était un mélange de l'antitartrate et du racémate de calcium.

Ensuite je me proposai d'examiner dans quelles proportions le mono/di } sodium mésotartrate d'éthyle et le mono/di } sodium racémate d'éthyle se présentent dans l'état d'équilibre (pratique).

Je me proposai donc de laisser séjourner une solution de mono/di } sodium tartrate d'éthyle jusqu'à ce que la déviation polarimétrique ne changeât plus, de déterminer dans quelle proportion les stéréoisomères se présentaient et de répéter cette détermination de temps en temps, jusqu'à ce que les résultats de deux analyses fussent les mêmes.

Dans les expériences suivantes, qui furent faites en hiver, la vitesse de la transformation était très petite, de sorte qu'une coloration en jaune ne pouvait être évitée. (Je suis occupé à tâcher d'obtenir de meilleurs résultats à une température plus élevée et avec des quantités plus grandes, tandis que j'espère étendre les expériences décrites ci-dessous).

La déviation d'une solution de di-sodium tartrate d'éthyle (concentration 8) avait diminué en 27 jours de — 6°.6 à — 1°.5. Alors une partie de cette solution fut traitée avec de l'eau et de ce produit de transformation j'ai préparé les acides libres. A cause de la petite quantité du corps,

[2]) Ce Rec. 17, 79.

Digitized by Google

dont je disposais, j'ai changé un peu la méthode d'analyse quantitative selon HOLLEMAN [1]).

Je dissolvai le mélange des acides libres dans de l'eau; la solution fut divisée en deux parties égales, dont l'une fut neutralisée avec de la potasse et à laquelle on ajouta l'autre partie. Ce mélange fut placé dans un exsiccateur, le précipité (un mélange du tartrate et du racémate acide de potasse) fut essoré soigneusement à la trompe, séché et pesé. Le filtratum fut neutralisé avec de l'ammoniaque et on y ajouta un peu d'acide acétique. Ayant porté le liquide à l'ébullition, l'acide antitartrique fut précipité avec du chlorure de calcium. Le lendemain le précipité fut filtré, séché à 110°—120° et pesé.

Pour déterminer la quantité de l'acide tartique et de l'acide racémique, j'ai mesuré le pouvoir rotatoire du mélange des sels acides de potasse, d'où j'ai calculé la quantité de l'acide tartrique (en supposant que la présence du racémate acide de potasse n'influence pas le p. r. du tartrate. Voir pag. 181).

Ainsi j'ai obtenu 0.23 gr. d'acide. Le mélange des sels acides de potasse pesait 0.1329 gr., correspondant avec 0.1061 gr. d'acide libre. L'antitartrate de calcium pesait 0.0851 gr. avec 0.0527 gr. d'acide (anhydr.).

0.1323 gr. du mélange des sels acides de potasse furent dissous dans 17.452 gr. d'eau; le p. r. était de + 0.15° dans un tube de 2.20 d.M., d'où $[\alpha]_D^{18} = + 9°.02$. Suivant Landolt $[\alpha]_D^{20} = + 22°.61$ ($c = 0.615$), donc 39.4 % du mélange se composent du tartrate droit acide de potasse.

De ces données j'ai calculé que le mélange original contenait:

27 % d'acide tartrique droit,
43 „ „ racémique,
33 „ „ antitartrique.

---

[1]) Ce Rec. 17, 73.

Digitized by Google

Quarante et un jours plus tard j'ai de nouveau traité avec de l'eau une partie de la susdite solution de la combinaison disodique; 11.5 gr. (contenant 1.15 gr. de la combinaison disodique) furent mélangés avec de l'eau (la déviation angulaire avait diminué dans ces 41 jours jusqu' à environ — 0.6°).

Après évaporation de l'alcool j'obtins 1.3 gr. d'un corps coloré en jaune, dont une partie fut exposée à l'air jusqu'à poids constant.

0.3236 gr. de ce corps donnèrent 0.2613 gr. CO_2 et 0.0714. gr. H_2O.
0.1007 gr. perdirent en poids à 100° 0.0150 gr. et donnèrent 0.0720 gr. Na_2SO_4.

Trouvé:	C 22.02 °/₀;	H 2.45 °/₀;	Na 23.19 °/₀;	H_2O 14.90 °/₀.
Calc. p. $C_4H_4O_6Na_2$, 2 aq.:	„ 20.85 „	„ 3.48 „	„ 20.03 „	„ 15.64 „

Le résultat de l'analyse, mentionnée pag. 177, le rend cependant vraisemblable, que la transformation en stéréoisomères est indépendante de réactions secondaires.

De 0.65 gr. de ce corps j'ai préparé l'acide; j'ai obtenu 0.36 gr. du sel de calcium et 0.19 gr. d'acide. Le mélange des sels acides de potasse pesait 0.0907 gr., correspondant avec 0.0718 gr. d'acide libre. L'antitartrate de calcium pesait 0.0963 gr., correspondant avec 0.0597 gr. d'acide (anhydr.).

0.0904 gr. du mélange des sels acides de potasse furent dissous dans 15.584 gr. d'eau; je trouvai un angle de rotation de + 0.05° (l = 2.20), d'où $[\alpha]_D^{18} = +4°$. Suivant Landolt $[\alpha]_D^{18} = +22°.6$, donc 17.7 °/₀ du mélange consistent en tartrate droit acide de potasse.

De ces données on calcule, que le mélange original contenait:

10 °/₀ d'acide tartrique droit,
45 „ „ racémique,
45 „ „ antitartrique.

J'ai fait aussi de telles expériences avec une solution de mono-sodium tartrate d'éthyle (concentration 9).

Digitized by Google

La déviation de cette solution avait diminué en 27 jours de — 4°.5 à — 1°.5. Pour isoler les acides libres j'ai ajouté de l'eau, puis par parties et en refroidissant un excès d'une solution diluée de soude. Après quelques jours j'ai neutralisé l'excès de la lessive de soude avec de l'acide chlorhydrique, et j'ai préparé les acides libres par la méthode indiquée par M. Holleman. L'analyse quantitative du mélange des acides fut faite de la même manière que pour les combinaisons disodiques.

J'ai obtenu 0.32 gr. d'acide. Le mélange des sels acides de potasse pesait 0.1860 gr., correspondant avec 0.1474 gr. d'acide. L'antitartrate de calcium pesait 0.1255 gr., correspondant avec 0.0778 gr. d'acide (anhydr.).

0.1141 gr. du mélange des sels acides de potasse furent dissous dans 16.605 gr. d'eau; l'angle de rotation était de + 0.25° (l = 2.20), d'où $[\alpha]_D^{18} = +16°.9$. Suivant Landolt $[\alpha]_D^{20} = +22°.6$, donc 74.8 % du mélange consistent en tartrate droit acide de potasse.

De ces données on calcule, que le mélange primitif contenait:

49 %	d'acide	tartrique droit,	
16 „	„	racémique,	
35 „	„	antitartrique.	

Quarante et un jours plus tard 10.7 gr. (contenant 1.15 gr. de la combinaison mono-sodique) furent de nouveau traités avec de l'eau (la déviation angulaire avait diminué dans ces 41 jours jusqu'à environ — 0.4°).

Après évaporation de de l'alcool j'obtins 1.1 gr. d'un corps coloré en jaune. Ce corps fut saponifié avec un excès d'une solution sodique. Après quelques jours j'ai neutralisé l'excès de soude avec de l'acide chlorhydrique et j'ai isolé l'acide. J'obtins 0.20 gr. d'acide. Le mélange des sels acides de potasse pesait 0.0167 gr., correspondant avec 0.0132 gr. d'acide libre. L'antitartrate de calcium pesait

Digitized by Google

0.1697 gr., correspondant avec 0.1052 gr. d'acide (anhydr.) = 89 %.

La quantité du mélange des sels acides de potasse était trop petite pour l'analyser. Le sel de calcium, que j'en ai préparé montra sous le microscope principalement les cristaux du racémate de calcium.

En considérant ces derniers résultats, il ne faut pas perdre de vue, qu'il y a suivant la théorie deux combinaisons différentes de mono-sodium antitartrate d'éthyle, qui, (si elles sont formées toutes les deux sous ces circonstances) seront transformées par l'action de l'eau en un mélange de deux combinaisons de l'antitartrate de sodium-éthyle.

Les recherches mentionnées ci-dessus ne peuvent donc donner aucune indication sur la proportion, dans laquelle les deux combinaisons du mono-sodium antitartrate d'éthyle se présentent.

L'expérience suivante peut donner une idée de l'exactitude des résultats obtenus, en analysant les mélanges des sels acides de potasse par la méthode, dont je me suis servi.

0.0322 gr. du tartrate acide de potasse et 0.0388 gr. du racémate acide de potasse furent dissous dans 18.772 gr. d'eau. La solution donna au polarimètre une déviation de + 0°.075 dans un tube de 2.20 d.M., correspondant avec un p. r. de + 21°.8.

Suivant Landolt $[\alpha]_D^{20} = 22°.6$.

VIII. *Partie théorique.*

1. On n'a observé jusqu'ici une transformation de corps actifs en des stéréoisomères, à la température ordinaire, que pour les corps suivants:

a. Les chlorhydrates de d. et l. limonène (après un séjour de quelques semaines le p. r. s'était diminué de + 39°.5

Digitized by Google

à + 6°.2) [1]). Probablement une polymérisation a lieu en même temps.

b. Quelques corps, dérivés d'éthers des acides succinique, propionique et phénylglycolique [2]) Le pouvoir rotatoire de ces corps ne s'approche de zéro qu'après quelques années. M. WALDEN nomme ce phénomène „autoracémisation".

La stabilité si petite des $\begin{matrix}\text{mono}\\ \text{di}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}\right.$ tartrates d'éthyle est très remarqable, quand on la compare avec la stabilité très grande du tartrate d'éthyle (en le chauffant pendant quelques heures à 160°—170° son activité n'a pas changé).

Il me semble erroné de vouloir expliquer la facilité, avec laquelle les $\begin{matrix}\text{mono}\\ \text{di}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}\right.$ tartrates d'éthyle se transforment en des stéréoisoméres, en supposant, qu'elle soit due à une action catalytique, p. e. à la présence d'une trace d'éthylate de soude, qui peut se trouver dans la solution alcoolique.

Pour le moment il est difficile d'émettre une hypothèse, qui peut expliquer la cause des grandes différences dans la stabilité des corps avec des atomes asymétriques, parce qu'il y a si peu de données par rapport à ce sujet. Ce que M. LE BEL [3]) dit sur la stabilité du pouvoir rotatoire ne s'accorde pas avec les faits.

Une recherche systématique sur la stabilité des corps, dérivés des $\begin{matrix}\text{mono}\\ \text{di}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}\right.$ tartrates d'éthyle, en substituant un ou plusieurs des groupes:

$$CO.OC_2H_5,\ H,\ CH.OH.CO.OC_2H_5$$

par d'autres, de manière que l'atome asymétrique reste

---

[1]) WALLACH, L. A. 270, 190.
[2]) WALDEN, B. 1898, 1416.
[3]) C. R. 1900, 1552.

Digitized by Google

intact, peut donner des résultats intéressants. Je me propose d'étudier la stabilité des l. $\frac{\text{sodium}}{\text{potassium}}$ lactates d'éthyle.

2. Des données de pag. 178 il résulte, qui le di-sodium tartrate d'éthyle se transforme en un mélange de di-sodium mésotartrate et racémate d'éthyle.

Le résultat de cette transformation a de l'analogie avec celui qu'on obtient en chauffant l'acide tartrique droit avec de la soude ou de l'acide chlorhydrique ou bien en vase clos avec un peu d'eau à des températures entre 155°—175°; il se forme de l'acide antitartrique et racémique.

Le fait, que l'acide tartique droit se transforme en partie en acide antitartrique, est remarquable, dit M. Holleman[1]), parce que dans ce cas „il est nécessaire qu'il y ait changement de la position des groupes à un des atomes asymétriques. Cependant la position des deux atomes asymétriques dans la molécule est tout à fait égale; on serait donc plutôt tenté de supposer que le changement de groupes aux deux atomes asymétriques devrait avoir lieu en même temps, de sorte que la moitié de l'acide droit se transformât en acide gauche, ces deux s'unissant pour former l'acide racémique". Le même raisonnement peut être appliqué à la transformation du di-sodium tartrate d'éthyle en antitartrate. M. Holleman conclut des faits „qu'il faut admettre, que la structure asymétrique de ces molécules est la cause de cette transformation unilatérale".

Il me semble cependant qu'il n'est pas nécessaire de faire cette dernière conclusion, parce que les transformations avaient lieu en solution. Il est donc possible qu'une partie de l'acide tartrique s'est dissociée, ou s'est combinée avec NaOH ou HCl, ou qu'une partie s'est combinée avec le dissolvant, etc. L'acide antitartrique ou le di-sodium antitartrate d'éthyle s'est formé peut-être de molécules, dans lesquelles la position des deux atomes asymétriques n'est

[1]) Ce Rec. 17, 84.

Digitized by Google

pas égale; dans ce cas la formation du di-sodium antitartrate d'éthyle ou de l'acide antitartrique n'est pas étonnante.

3. La formation d'un peu de mono-sodium racémate d'éthyle en partant de la combinaison tartrique indique, qu'il y a eu changement de groupes à deux atomes asymétriques. Cependant il ne faut pas perdre de vue la possibilité, que la solution du mono-sodium tartrate d'éthyle contient pour une petite partie des molécules de tartrate d'éthyle et de di-sodium tartrate d'éthyle; ces dernières molécules peuvent donner la combinaison racémique.

IX. *Abrégé des résultats.*

1. Au moyen de quelques appareils j'ai préparé des solutions alcooliques des $\begin{matrix}\text{mono}\\ \text{di}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}\right.$ tartrates d'éthyle, de manière qu'une absorption d'eau soit évitée.

2. Par un appareil spécial les liquides sont conduits dans le tube d'observation du polarimètre sans qu'il y ait contact avec l'air.

3. Les susdits corps sont lévogyres, contrairement à ce qu'on attendrait selon la règle de Guye.

4. Dans les limites des observations le p. r. des solutions alcooliques des mono $\left\{\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}\right.$ tartrates d'éthyle s'agrandit en augmentant la concentration et en diminuant la température.

5. En préparant les $\begin{matrix}\text{mono}\\ \text{di}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}\right.$ tartrates d'éthyle il n'y a pas formation de stéréoisomères de ces corps.

6. Le p. r. de ces corps en solution alcoolique se modifie avec le temps (à la température ambiante). Il y a formation d'un mélange des $\begin{matrix}\text{mono}\\ \text{di}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}\right.$ mésotartrates d'éthyle et des $\begin{matrix}\text{mono}\\ \text{di}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}\right.$ racémates d'éthyle.

Digitized by Google

Quant au mono-sodium tartrate d'éthyle, la plus grande partie s'est transformée en combinaison mésotartrique.

7. La méthode de M. Holleman pour l'analyse quantitative d'un mélange des acides tartrique droit, antitartrique et racémique, a été modifiée un peu pour obtenir des résultats en employant des quantités moindres que 0.5 gr.

Utrecht, Déc. 1901.

Laboratoire de Chimie organique
de l'Université.

Digitized by Google

L'action de l'eau sur le mono-sodium- et le mono-potassium tartrate d'éthyle,

PAR *M.* B H. J. TER BRAAKE.

Comme je l'ai mentionné dans le mémoire précédent (voir pag. 156) les recherches de M. MULDER [1]) ont démontré que les $\begin{matrix}\text{mono}\\ \text{di}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}\right.$ tartrates d'éthyle, en solution alcoolique, sont transformés par de l'alcool abs. ord.

Cette transformation est causée par la présence d'eau dans l'alcool abs. ord. Les di $\left\{\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}\right.$ tartrates d'éthyle se transforment en tartrates de di $\left\{\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}\right.$, les mono $\left\{\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}\right.$ tartrates d'éthyle en tartrates de $\begin{matrix}\text{sodium-}\\ \text{potassium-}\end{matrix}$ éthyle.

J'ai dosé le $\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}$ des corps, qui se forment en ajoutant de l'eau aux solutions alcooliques de $\begin{matrix}\text{mono}\\ \text{di}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}\right.$ tartrate d'éthyle.

---

[1]) Ce Rec. 8, 36.

Digitized by Google

A. *Mono-sodium tartrate d'éthyle.*

Immédiatement après la préparation de la solution de ce corps, j'y ai ajouté de l'eau, ensuite j'ai lavé le précipité avec de l'alcool abs. ord. et je l'ai séché dans un exsiccateur.

Une autre solution de ce corps fut traitée de la même manière. Le dosage de ces deux précipités donna les résultats suivants:

I. 0.2670 gr. donnèrent 0.1132 gr. Na_2SO_4.
II. 0.2381 „ „ 0.0993 „ Na_2SO_4.
Donc Trouvé: Na I 13.75 %; II 13.52 %.
Calculé p. $NaO.CO.CH.OH.CH.OH.CO.OC_2H_5$: 11.52 %.

B. *Mono-potassium tartrate d'éthyle.*

Les précipités, obtenus en ajoutant de l'eau à trois solutions alcooliques de ce corps, immédiatement après la préparation, ont été traités de la manière indiquée ci-dessus.

Le dosage de ces précipités donna les résultats suivants:

I. 0.2667 gr. donnèrent 0.1146 gr. K_2SO_4.
II. 0.2196 „ „ 0.0973 „ „
III. 0.3177 „ „ 0.1436 „ „
Donc, Trouvé: Na I 19.31 %; II 19.90 %; III 20.30 %.
Calc. p. $KO.CO.CH.OH.CH.OH.CO.OC_2H_5$: 18.10 %.

C. *Di-sodium tartrate d'éthyle.*

J'ai aussi traité de la manière indiquée les précipités, obtenus en ajoutant de l'eau à deux solutions de ce corps, quelques minutes après la préparation.

Voici les résultats du dosage:

I. 0.3080 gr. donnèrent 0.1888 gr. Na_2SO_4.
II. 0.3867 „ „ 0.2374 „ „
Donc, Trouvé: Na I 20.03 %; II 20.03 %.
Calc. p. $NaO.OC.CH.OH.CH.OH.CO.ONa$, 2 aq.: 19.88 %.

Digitized by Google

Les résultats du dosage du sodium et du potassium ne s'accordent donc pas avec ce que les tartrates de $\begin{matrix}\text{sodium-}\\ \text{potassium-}\end{matrix}$ éthyle exigent.

M. Mulder, qui n'a dosé que le carbone et l'hydrogène des précipités, qui se forment en ajoutant de l'alcool abs. ord. aux solutions alcooliques des mono $\left\{\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}\right.$ tartrates d'éthyle, a obtenu des résultats correspondants avec le tartrate de $\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}$-éthyle.

Pour pouvoir comparer nos résultats j'ai dosé aussi le carbone et l'hydrogène de mes produits de transformation, mentionnés ci-dessus.

I. 0.3533 gr. du corps B III donnèrent 0.4160 gr. CO_2 et 0.1322 gr. H_2O.
II. 0.2877 „ d'un corps, obtenu par l'action de l'eau sur le mono-sodium tartrate d'éthyle, donnèrent 0.3420 gr. CO_2 et 0.1169 gr. H_2O.

Trouvé par M. Mulder: C 35.3; H 4.7.
Trouvé: „ 32.42; „ 4.55
Calculé pour le tartrate de sodium-éthyle: „ 35.9; „ 4.5.

Il est donc clair que j'ai analysé d'autres corps que M. Mulder. Cette différence peut être causée: 1°. par la différence dans la méthode de préparation des mono $\left\{\begin{matrix}\text{so-}\\ \text{po-}\end{matrix}\right.$ $\begin{matrix}\text{dium}\\ \text{tassium}\end{matrix}$ tartrates d'éthyle (voir ce mémoire p. 157); 2° par la différence dans les conditions de l'action de l'eau; 3°. dans ces deux causes ensemble.

Alors j'ai préparé une solution de mono-sodium tartrate d'éthyle selon la méthode de M. Mulder (prenant 0.4 gr. de tartrate d'éthyle, donc 0.3 gr. en excès). Une partie fut précipitée immédiatement avec un excès d'eau; le précipité fut lavé avec de l'alcool abs. ord.

A une autre partie j'ajoutai de l'alcool abs. ord. et je lavai la gelée formée avec de l'alcool abs. ord.

Les deux produits furent séchés dans un exsiccateur. Voici les résultats d'analyse:

Digitized by Google

I. 0.3264 gr. du premier produit donnèrent 0.1318 gr. Na_2SO_4.
II. 0.3361 „ „ „ „ „ 0.1343 „ „
III. 0.3095 „ „ second „ „ 0.1090 „ „
Trouvé: Na I 13.05 %; II 12.96 %; III 11.42 %.
Calc. p. le tartrate de sodium-éthyle: Na 11.52 %.

En comparant ces résultats entre eux et aussi avec les résultats mentionnés p. 187 il paraît donc que la différence des produits de transformation, obtenus par M. Mulder et moi, est causée par la différence dans les conditions dans lesquelles l'action de l'eau avait lieu.

D'après les équations données par M. Mulder pour la transformation des mono $\left\{\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}\right.$ tartrates d'éthyle (voir p. 156), il est clair qu'en ajoutant rapidement un excès d'eau (ajoutée comme de l'eau) aux mono $\left\{\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}\right.$ tartrates d'éthyle, il se forme immédiatement une quantité de $\begin{matrix}\text{soude}\\ \text{potasse}\end{matrix}$ relativement grande. Ce corps peut transformer une partie du tartrate d'éthyle selon la dite équation en du tartrate de $\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}$-éthyle, mais peut aussi saponifier une autre partie de l'éther ou des tartrates de mono $\left\{\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}\right.$-éthyle en tartrates de di-$\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}$. Un mélange des tartrates de $\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}$-éthyle et des tartrates de di-$\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}$ doit donc se séparer, tandis qu'une partie du tartrate d'éthyle sera saponifiée par l'eau, restant dissoute dans l'alcool.

En rapport avec cette hypothèse j'ai calculé pour la composition du mélange B III (p. 187), en me basant sur le résultat du dosage de potassium:

$$1 \text{ gr. } \begin{matrix}CH.OH.CO.OC_2H_5\\ |\\ CH.OH.CO.OK\end{matrix} \text{ sur } 0.1697 \text{ gr. } \begin{matrix}CH.OH.CO.OK\\ |\\ CH.OH.CO.OK\end{matrix}, \tfrac{1}{2} \text{ aq.}$$

de la même manière pour la composition du mélange I (p. 189).

Digitized by Google

$$1\ gr.\ \begin{matrix} CH.OH.CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH.OH.CO.ONa \end{matrix}\ sur\ 0.2105\ gr.\ \begin{matrix} CH.OH.CO.ONa\ ^{1)} \\ | \\ CH.OH.CO.ONa \end{matrix},\ 2\ aq.$$

Le premier mélange exige: C 31.42; H 3.90.
Trouvé: „ 32.11; „ 4.16.

Le second mélange exige: C 33.34; H 4 36.
Trouvé: „ 32.42; „ 4.55.

Donc: Par l'action de l'eau sur les mono $\left\{\begin{matrix}\text{so-}\\ \text{po-}\end{matrix}\right.$ $\begin{matrix}\text{dium}\\ \text{tassium}\end{matrix}$ tartrates d'éthyle il se sépare un précipité gélatineux, consistant d'un mélange des tartrates de $\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}$-éthyle et des tartrates de di-$\begin{matrix}\text{sodium}\\ \text{potassium}\end{matrix}$.

Utrecht, Déc. 1901.

Laboratoire de chimie organique de l'Université.

---

[1]) On a négligé dans ce calcul la quantité d'eau de cristallisation, que le tartrate de sodium perd sous l'exsiccateur (Voir J. pr. Ch. (2), 34, 78).

Digitized by Google

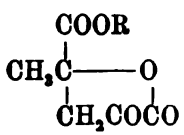
L'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide pyruvique,

PAR M. A W. K. DE JONG.

(*Deuxième Mémoire*).

J'ai préparé encore les sels suivants de l'α.. γ-lactone et de l'acide α-céto-γ-oxybutane-α . γ-dicarbonique. Tous ces sels examinés donnèrent les hydrazones correspondantes.

Quelques sels de l'α. γ-lactone de l'acide α-céto-γ-oxybutane-α. γ.-dicarbonique



Le sel d'ammonium de la lactone est obtenu par l'addition de 2 gr. d'alcool saturé d'ammoniaque, dilués avec 20 gr. d'alcool de 99 p. 100, à 2 gr. de la lactone, dissous dans 20 gr. d'alcool de 99 p. 100, et précipitation de cette solution par de l'éther. Cette solution est encore acide au tournesol, c. à d. le papier rouge conserve sa couleur. Après une demi-heure des aiguilles blanches groupées en boules se déposent qui, lavées avec un mélange d'alcool et d'éther, sont séchées sur de l'acide sulfurique. Le sel est

Digitized by Google

hygroscopique et soluble dans l'alcool. Il n'est pas possible de le précipiter par de l'alcool de sa solution aqueuse.

0.2684 gr. donnèrent 0.4030 gr. CO_2 et 0.1390 gr. H_2O.
0.2525 gr. donnèrent 17.25 c. c. d'azote à 12°.7 et sous une pression de 752.7 m.m.

Trouvé: C 40.95; H 5.77; Az 8.10.
Calculé pour $C_6H_5O_5$ (AzH_4): C 41.14; H 5.14; Az 8.

Le sel d'argent est très soluble dans l'eau et l'alcool. L'addition d'alcool de 99 p. 100 à une solution aqueuse concentrée de la lactone, neutralisée par du carbonate d'argent, ne donna qu'une petite quantité d'un corps blanc amorphe.

Le sel de potassium se dépose à l'état gommeux quand on ajoute une solution de 1 gr. de KOH, dissous dans 20 gr. d'alcool de 99 p. 100, à 3 gr. de la lactone dissous dans 10 gr. d'alcool de 99 p. 100. Ensuite on a encore ajouté de l'éther à la solution, pour précipiter totalement le sel. Après quelques minutes le précipité, devenu amorphe, est filtré et séché sur de l'acide sulfurique. Il est très hygroscopique, et contient encore de l'alcool.

0.4073 gr. donnèrent 0.1365 gr. K_2SO_4.
0.3195 » » 0.1102 » » »

Trouvé: K 15.02, 15.30.
Calculé pour $C_6H_5KO_5 + C_2H_6O$: K 16.11.

Quelques sels acides de l'acide α-céto-γ-oxybutane-α. γ.-dicarbonique

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ CH_3C\text{-}OH \\ | \\ CH_2COCOOR. \end{array}$$

Quand on fait bouillir la solution aqueuse du sel d'ammonium de la lactone on obtient, après évaporation partielle, une croûte composée d'aiguilles du sel d'ammonium. Aussi par évaporation sur de l'acide sulfurique d'une solution du sel d'ammonium de la lactone ce sel d'ammonium se depose.

Digitized by Google

0.4611 gr. donnèrent 0.6305 gr. CO_2 et 0.2406 gr. H_2O.
0.5042 gr. donnèrent 30.75 c. c. d'azote à 13°.9 et sous une pression de 757.2 m.m.

Trouvé: C 37.29; H 5.81; Az 7.15.
Calculé pour $C_6H_7O_6$ (AzH_4): C 37.31; H 5.70; Az 7.25.

De la solution aqueuse du sel d'argent de la lactone se déposent après un jour de petites sphères d'aiguilles, colorées un peu en jaune, et ensuite des sphères d'aiguilles blanches. Le sel qui se dépose le premier est le sel neutre, mais pas totalement pur. Les sphères d'aiguilles blanches donnèrent des chiffres qui correspondent avec le sel acide d'argent de l'acide lactonique.

0.3479 gr. donnèrent 0.1326 gr. Ag.
0.3285 „ „ 0.1249 „ „
0.5125 „ „ 0.4754 „ CO_2 et 0.1193 gr. H_2O.

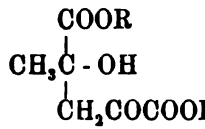
Trouvé: Ag 38.11, 38.02; C 25.30; H 2.58.
Calculé pour $C_6H_7O_6Ag$: Ag 38.09; C 25.47; H 2.47.

Par échauffement de la solution aqueuse du sel de potassium de la lactone, on obtient le sel acide de potassium de l'acide lactonique, cristallisé en aiguilles.

0.2220 gr. donnèrent 0.0889 gr. K_2SO_4.
0.4155 „ „ 0.1694 „ „

Trouvé: K 17.87, 18.27.
Calculé pour $C_6H_7O_6K$: K 18.22.

Quelques sels neutres de l'acide α-céto-γ-oxybutane-α. γ-dicarbonique



Il se trouve dans mon mémoire précédent une petite erreur pour ce qui concerne la formation du sel barytique neutre [1]). Ce sel ne se forme pas par neutralisation à

[1]) Ce Rec. XX, p. 100.

Digitized by Google

chaud de la lactone, mais seulement par celle du sel barytique acide avec du carbonate de barium à la température ordinaire. La solution obtenue ainsi est encore acide au tournesol, comme aussi le précipité qui se dépose de cette solution par l'addition d'alcool de 99 p. 100. On doit encore ajouter quelques gouttes d'eau de baryte pour la neutraliser totalement. Cette solution, évaporée sur de l'acide sulfurique, devient gommeuse, colorée en jaune.

0.1721 gr. donnèrent 0.1209 gr. $BaSO_4$.
Trouvé: Ba 41.25.
Calculé pour: $C_6H_6O_6Ba + H_2O$: Ba 41.64.

Le sel d'ammonium, obtenu par neutralisation de la solution aqueuse du sel acide avec du carbonate d'ammonium à la température ordinaire, est précipité par de l'alcool en forme d'huile; quand la solution est evaporée sur de l'acide sulfurique, le sel se décompose, des bulles de gaz se dégagent et font gonfler la masse.

Le sel de potassium, obtenu par neutralisation de la solution aqueuse du sel acide avec du carbonate de potassium à la température ordinaire, est gommeux, coloré en jaune.

0.2340 gr. donnèrent 0.1489 gr. K_2SO_4.
Trouvé: K 28.55.
Calculé pour $C_6H_6O_6K_2 + H_2O$: K 28.88.

Le sel d'argent se dépose déjà, quoique à l'état impur, de la solution chauffée du sel de la lactone, sous forme d'aiguilles groupées en boules, colorées un peu en jaune.

0.4245 gr. donnèrent 0.2269 gr. Ag.
0.2354 „ „ 0.2354 „ „
Trouvé: Ag 53.45, 53.10.

Le sel ne peut pas être recristallisé dans l'eau, car par échauffement avec de l'eau il se décompose et se colore en noir. Par neutralisation d'une solution chaude du sel acide d'argent avec la quantité calculée de carbonate d'argent on obtient, après filtration d'un peu d'argent métallique formé, des sphères d'aiguilles incolores.

Digitized by Google

0.3169 gr. donnèrent 0.1724 gr. Ag.
Trouvé: Ag 54.40.
Calculé pour $C_6H_6Ag_2O_6$: Ag 55.30.

Peut-être que ce produit contint encore un peu du sel acide, parce que ce dernier sel est aussi difficilement soluble dans l'eau.

Décomposition des sels neutres de l'acide α céto-γ-oxybutane-α. γ-dicarbonique par les alcalis.

Le sel neutre de baryte, obtenu suivant la méthode indiquée ci-dessus (neutre au tournesol sensible), n'est pas décomposé par l'ébullition de sa solution aqueuse. Mais quand la solution est faiblement alcaline, le sel se transforme par échauffement et on obtient par l'addition du chlorhydrate de phénylhydrazine l'hydrazone de l'acide pyruvique. M. Wolff [1]) a déjà observé qu'à chaud la lactone est transformée partiellement en acide pyruvique par les alcalis et les carbonates. Les dosages de la quantité de l'hydrazone qui se forme donnèrent le résultat suivant (on a ajouté de l'eau de baryte à la solution jusqu'à réaction faiblement alcaline).

0.4392 gr. donnèrent, 0.3440 gr. de l'hydrazone de l'acide pyruvique; la solution primitive mesura 50 c. c., le filtratum 85 c. c.
0.3189 gr. de même 0.2305 gr. de l'hydrazone; la solution primitive mesura 60 c. c., le filtratum 90 c. c.
Trouvé: $C_3H_4O_3$ 40.2, 38.1.
Calculé pour $C_6H_6O_6Ba + H_2O$: $C_3H_4O_3$ 53.5.

La solution obtenue par cette transformation du sel neutre de baryte est précipitée par de l'alcool à l'état amorphe, et il est possible que ce corps soit le métapyruvate de baryte.

Ma recherche poursuivie du parapyruvate (W) de baryte

---

[1]) Ann. 317, p. 8 et 9.

Digitized by Google

m'a donné pour résultat, que le métapyruvate de baryte, le précipité amorphe que l'on obtient par l'addition d'alcool de 99 p. 100 à la solution obtenue par décomposition du parapyruvate de baryte avec de l'eau bouillante, ne donne pas l'hydrazone de l'acide pyruvique et que cette solution contient du pyruvate de baryte. La présence de ce dernier composé est constatée de la manière suivante. La solution obtenue par décomposition du parapyruvate de baryte avec de l'eau bouillante est concentrée; ensuite on a ajouté un peu d'alcool de 99 p. 100. Le précipité amorphe, qui s'était déposé, est filtré et on a ajouté au filtratum une nouvelle quantité d'alcool. Après quelques minutes des aiguilles et des rhombes se déposèrent, donc du pyruvate de baryte. Le précipité amorphe, filtré et lavé quelques fois avec de l'alcool de 89 p. 100, donna encore l'hydrazone de l'acide pyruvique en grande quantité. Ensuite il fut dissous dans de l'eau et cette solution fut précipitée de nouveau avec de l'alcool de 99 p. 100. Après filtration et lavage du précipité avec de l'alcool de 89 p. 100 le corps ne donna plus l'hydrazone de l'acide pyruvique.

Ainsi il résulte de ces expériences que le parapyruvate (W) de baryte se transforme quantitativement par de l'eau bouillante en pyruvate de baryte. [1])

Comme le pyruvate de baryte se transforme aussi par l'ébullition de sa solution aqueuse (sel gommeux de Berzélius), et que de cette solution l'alcool précipite un corps amorphe, il est très vraisemblable que le métapyruvate de baryte soit un produit de décomposition du pyruvate de baryte.

Nous avons vu que le sel neutre de baryte de l'acide α céto-γ-oxybutane-$\alpha.\gamma$-dicarbonique donne, après ébullition en solution alcaline, avec de l'alcool un précipité amorphe et avec du chlorhydrate de phénylhydrazine l'hydrazone de

---

[1]) Voir les déterminations quantitatives ce Rec. XX, p. 382.

Digitized by Google

l'acide pyruvique. Aussi dans ce cas il est possible de constater de la manière indiquée ci-dessus que ce précipité amorphe ne donne pas l'hydrazone de l'acide pyruvique, et que la solution contient du pyruvate de baryte. Les dosages ne donnent pas les quantités théoriques de l'acide pyruvique quand la dissociation est complète, mais comme nous savons que le pyruvate de baryte se transforme facilement sous l'influence d'une petite quantité d'un alcali, cette différence entre les quantités trouvée et calculée de l'acide pyruvique doit être causée par cette transformation du pyruvate de baryte. Ainsi il résulte de ces expériences, que la dissociation du sel neutre de baryte de l'acide α-céto-γ-oxybutane-$\alpha.\gamma$-dicarbonique en pyruvate de baryte par ébullition de sa solution faiblement alcaline est complète. Le sel de potassium subit aussi cette transformation.

Ainsi le sel de baryte de la combinaison aldolique de deux molécules d'acide pyruvique est transformé par ébullition avec une petite quantité d'un alcali en pyruvate de baryte

$$\begin{array}{l} \quad\;\; OH \\ CH_3CCOO \text{———} Ba \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2COCOO \end{array} = \begin{array}{l} CH_3COCOO \\ CH_3COCOO \end{array} > Ba.$$

M. Kohn [1]) a déjà trouvé que l'aldol de l'aldéhyde isovalérique est transformé quelquefois par distillation sous une pression de 18 m.m. en aldéhyde isovalérique, et M. Nef [2]) communiqua récemment, que cet aldol est presque totalement dissocié par distillation sous la pression ordinaire à 190°—200°. Cette communication m'a donné l'idée que peut-être les sels de l'acide α-céto-γ-oxybutane-$\alpha.\gamma$-dicarbonique se dissocient sans l'addition d'un alcali par échauffement en vase clos à une température de 100°. Après l'échauffement d'une solution aqueuse du sel de baryte en vase clos à

[1]) J. of the Chem. Soc. 1897 Ref. p. 396.
[2]) Ann 318, p. 163.

Digitized by Google

125°—130° pendant deux heures, la formation de pyruvate de baryte pouvait facilement être constatée, mais la solution qui d'abord était faiblement acide, était devenue faiblement alcaline (au tournesol). Cette transformation peut être due à l'action de l'alcali du verre, qui s'est dissout pendant l'échauffement.

Parce que le parapyruvate (W) de baryte et le sel neutre de baryte de l'acide α-céto-γ-oxybutane-α. γ-dicarbonique sont transformés tous les deux en pyruvate de baryte, le premier par de l'eau bouillante, le dernier par les alcalis, ils ne peuvent pas être des produits intermédiaires de la synthèse de l'acide uvitique en partant de l'acide pyruvique, quoique ces deux composés donnent par échauffement avec de l'hydrate de sodium l'acide méthyldihydrotrimésique.

L'action de l'acide chlorhydrique sur la lactone.

On obtient, comme je l'ai déjà indiqué [1]), par échauffement de la lactone avec de l'acide chlorhydrique l'acide pyrotartrique, et la lactone est par conséquent le produit intermédiaire de la synthèse de l'acide pyrotartrique en partant de l'acide pyruvique. Parce qu'il est très probable que l'acide chlorhydrique et en général les agents condensateurs forment en premier lieu des produits d'addition avec le corps en question, on obtient les équations suivantes:

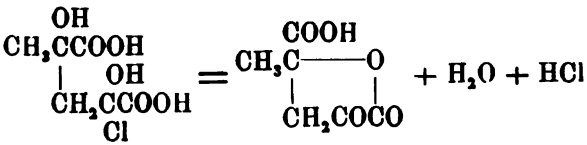
$$CH_3COCOOH + HCl = CH_3\overset{OH}{\underset{Cl}{C}}COOH$$

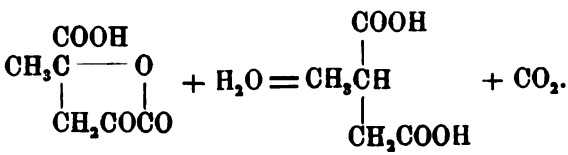
$$CH_3\overset{OH}{\underset{Cl}{C}}COOH + CH_3\overset{OH}{\underset{Cl}{C}}COOH = \begin{array}{c} CH_3\overset{OH}{C}COOH \\ | \\ CH_2\overset{OH}{\underset{Cl}{C}}COOH \end{array} + HCl$$

---

[1]) Ce Rec XX, p. 101.

Digitized by Google





M. Wollf [1]) ayant maintenant publié les résultats d'une recherche sur la formation de l'acide pyrotartrique de l'acide pyruvique, je ne donnerai qu'un aperçu sommaire de mes résultats.

Quand on chauffe 5 gr. de la lactone avec de l'acide chlorhydrique ($\pm 2^1/_2$ heures), du bioxyde de carbone se dégage et la solution se colore en brun. Un échauffement modéré suffit, cette réaction ayant lieu très facilement. Quand la formation de CO_2 est finie, on évapore la solution partiellement au bain-marie; placée ensuite sur de l'acide sulfurique elle se solidifie presque totalement. Cette masse, colorée en brun foncé, ne se dissout pas totalement dans l'eau et il reste un précipité brun. Après décoloration de la solution avec du noir animal et évaporation au bain-marie, on obtient 1.3 à 1.8 gr. d'acide pyrotartrique (p. d. f. 112°—113°).

0.3416 gr. donnèrent 0.5645 gr. CO_2 et 0.1896 gr. H_2O.
Trouvé : C 45.07; H 6.18.
Calculé pour $C_5H_8O_4$: C 45.45; H 6.06.

L'acide éthylmalonique ayant un point de fusion voisin (111.°5), nous avons préparé son sel de calcium pour constater que notre corps est bien l'acide pyrotartrique.

Ce sel, obtenu par neutralisation de l'acide avec de l'ammoniaque et addition d'une solution de chlorure de calcium, se dépose après évaporation partielle de cette solution au bain-marie sous forme d'aiguilles.

---

[1]) Ann. 317, p. 22.

Digitized by Google

0.2275 gr. donnèrent 0.1498 gr. $CaSO_4$.
Trouvé : Ca 19.37.
Calculé pour $C_5H_6O_4Ca + 2\,H_2O$: Ca 19.41.

Le sel de calcium de l'acide éthylmalonique contient une molécule et celui de l'acide pyrotartrique deux molécules d'eau de cristallisation; notre corps est donc bien l'acide pyrotartrique. L'acide pyruvique, distillé auparavant dans le vide partiel, pour le débarrasser de la lactone, donne aussi l'acide pyrotartrique par échauffement avec de l'acide chlorhydrique.

M. Böttinger [1]) a indiqué que, par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide pyruvique, de l'acide mésaconique se forme en même temps. Nous n'avons pas trouvé cet acide dans les produits formés par l'action de l'acide chlorhydrique sur la lactone ou sur l'acide pyruvique. Nous avons répété l'expérience selon les indications de M. Böttinger, en faisant bouillir pendant 10 heures 10 gr. d'acide pyruvique (dist. à 50°—90° sous une pression de 20 m.m.) avec 10 gr. d'acide chlorhydrique fort. L'extraction à l'éther donna un liquide, qui cristallisa sous peu. Les aiguilles, qui se déposèrent les premiers, fondirent de 112° à 113°.

L'acide mésaconique d'un point de fusion de 202°, qui est plus difficilement soluble dans l'eau que l'acide pyrotartrique, ne s'était pas formé. M. Böttinger s'occupa dans ce même temps de l'étude des acides mésa-, citra- et itaconique, peut-être que de petites quantités de ces corps se sont mélangés à son acide.

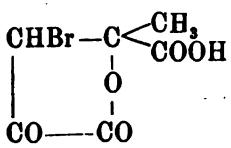
L'action du brome sur l'α.γ-lactone de l'acide α-céto-γ-oxybutane-α-γ-dicarbonique.

M. Wolff [2]) a déjà communiqué que l'on obtient par l'action du brome sur la lactone, suspendue dans du chloro-

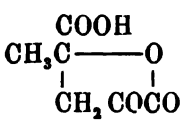
[1]) Ann. 188, p. 308.
[2]) Ann. 317, p. 106.

Digitized by Google

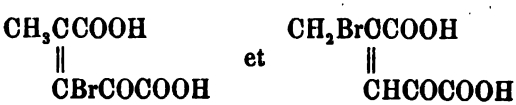
forme, un corps bien cristallisé d'un point de fusion de 149°. Il lui a donné la formule suivante



Je m'occupai déjà de l'action du brome sur la lactone en solution aqueuse avant l'apparition de l'article de M. Wolff, et la comparaison de mon corps avec le sien donna pour résultat, que ces composés sont identiques. Selon la détermination du poids moléculaire la formule du corps est $C_6H_5BrO_5$; le titrage avec du papier de tournesol sensible comme indicateur, ainsi que le sel de barium et l'éther éthylique acide le font connaître comme un acide bibasique. Ainsi la formule de structure, donnée au corps par M. Wolff, n'est pas juste. L'acide étant bibasique, la liaison lactonique doit être rompue par l'entrée du brome. L'acide bromhydrique qui prend naissance en même temps ne peut pas être la cause de cette ouverture, car nous savons que les hydracides peuvent transformer les acides β non saturés ou γ-oxygéniques en lactones. Du reste par l'action du brome sur le sel de baryte de la lactone ce composé se forme aussi, quoique l'acide bromhydrique soit lié au barium. Il est donc clair que la liaison lactonique s'ouvre seulement par l'entrée du brome. L'acide bibasique monobromé se formant de la lactone

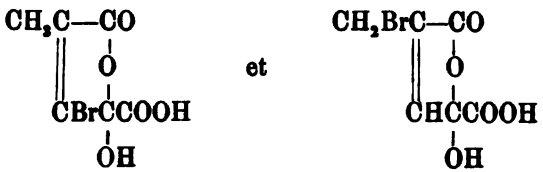


deux formules de structure sont encore possibles pour notre composé monobromé:



Digitized by Google

qui sont peut-être identiques avec

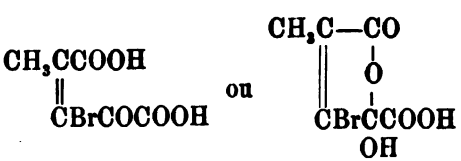


La première formule est la plus probable, car nous savons que les atomes hydrogène du groupement CH_2 sont en général plus facilement à substituer que celles du groupe CH_3.

L'acide se combine, comme acide non saturé, facilement avec du brome à la température ordinaire; le produit de cette addition n'est pas stable à l'état solide et l'acide se dépose non altéré de sa solution aqueuse, tandis que le brome se dégage, quand la solution est évaporée sur de l'acide sulfurique. Il paraît que les acides bromhydrique et chlorhydrique sont absorbés aussi par l'acide, car, quoiqu'il se dépose d'une solution aqueuse avec une molécule d'eau de cristallisation, l'addition des acides chlorhydrique et bromhydrique, comme aussi l'addition du brome, le fait cristalliser à l'état anhydre.

Quand la solution aqueuse de l'acide est chauffée avec du brome, le produit d'addition se transforme et on obtient une huile, de l'acide oxalique, du bioxyde de carbone et de l'acide bromhydrique. Cette transformation est encore à l'étude.

Vu les arguments indiqués ci-dessus je donne au composé la formule de structure suivante



Selon la nomenclature de M. Richter c'est l'acide α-céto-β-brome-β-buténe-α. γ-dicarbonique.

Digitized by Google

L'acide α-céto-β-brome-β-butène-α. γ.-dicarbonique

$$\begin{array}{l} CH_3CCOOH \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; CBrCOCOOH. \end{array}$$

Je me suis procuré ce corps selon la méthode suivante. A une solution aqueuse refroidie de 10 gr. de lactone 10 gr. de brome ont été ajoutés. De grands cristaux d'un point de fusion de 149°—150° se déposèrent de cette solution, évaporée sur de l'acide sulfurique. Recristallisés dans de l'eau ils fondent de 70°—100°; après cette recristallisation ils contiennent une molécule d'eau de cristallisation.

1.5820 gr. perdirent en poids dans le vide sur de l'acide sulfurique 0.1098 gr.

Trouvé: H_2O 6.94.
Calculé pour $C_6H_5BrO_5 + H_2O$: H_2O 7.06.

Après cette dessiccation le point de fusion du corps se trouve à 149°—150°.

0.4659 gr. du corps séché donnèrent 0.5191 gr. CO_2 et 0.0975 gr. H_2O
0.5954 gr. donnèrent 0.6608 gr. CO_2 et 0.1253 gr. H_2O.
0.3012 gr. donnèrent selon la méthode de Carius 0.2349 gr. AgBr.

Trouvé: C 30.39, 30.27; H 2.33, 2.34; Br 33.27.
Calculé pour $C_6H_5BrO_5$: C 30.38; H 2.12; Br 33.76.

Ce produit est identique avec celui de M. Wolff, obtenu par l'action du brome sur la lactone, divisée dans du chloroforme. Pour comparer les deux produits, je me suis procuré aussi le corps selon la méthode de M. Wolff; le point de fusion était de 149° à 150° (comme M. Wolff l'a déjà signalé); recristallisé dans de l'eau il fondit de 70°—100°. Nous avons vu que la préparation nous donne l'acide anhydre, et que ce composé se dépose après recristallisation dans l'eau avec une molécule d'eau de cristallisation. L'acide ayant été préparé en solution aqueuse, la seule différence entre les conditions de la

Digitized by Google

préparation et de la recristallisation consiste en ce que dans le premier cas la solution contient encore de l'acide bromhydrique. Il était donc à prévoir que ce dernier composé est la cause du phénomène. L'expérience a confirmé cette prévision, car, quand on dissout l'acide dans de l'acide chlorhydrique dilué, la première cristallisation (en évaporant sur de l'acide sulfurique) contient encore de l'eau de cristallisation et ensuite, quand l'acide chlorhydrique se dégage de la solution, on obtient le corps anhydre. Peut-être qu'une faible addition d'acide chlorhydrique ou bromhydrique à notre corps, l'acide étant non saturé, en est la cause.

Aussi par l'action du brome sur le sel de baryte de la lactone ou de l'acide lactonique l'acide α-céto-β-brome-β-butène-$\alpha.\gamma$-dicarbonique est formé.

La détermination du poids moléculaire selon la méthode cryoscopique avec un thermomètre, divisé en $^1/_{100}$ degrés, donna pour résultat, que la formule moléculaire du corps est $C_6H_5BrO_5$.

I. 0.2884 gr. du corps anhydre, dissous dans 24.11 gr. d'acide acétique glacial, causèrent un abaissement du point de congélation de 0°.21.
II. 0.8327 gr. de même de 0°.58.
III. 1.3558 gr., dissous dans 23.02 gr. d'acide acétique glacial, de même de 1°.03.
IV. 1.7573 gr. de même de 1°.40.

Poids mol. Trouvé : 219; 232; 223; 213.
Calculé pour $C_6H_5BrO_5$: 237.

Le titrage de l'acide avec du papier de tournesol sensible donna pour résultat, qu'il ne contient pas une liaison lactoniqne et qu'il est bibasique.

0.6158 gr. du corps avec une molécule d'eau de cristallisation ont été neutralisés par 52.5 c.c. de KOH $^1/_{10}$ n.; calculé pour $C_6H_5BrO_5 + H_2O$ comme acide bibasique 51.—c.c.

0.9346 gr. du corps anhydre de même par 79.1 c.c. de KOH $^1/_{10}$ n.; calculé pour $C_6H_5BrO_5$ comme acide bibasique 78.8 c.c.

Digitized by Google

Par neutralisation de l'acide avec du carbonate de baryte à la température ordinaire, et précipitation de la solution avec de l'alcool de 99 p. 100, on obtient le sel neutre de baryte de l'acide bibasique.

0.3230 gr. séchés à l'air donnèrent 0.1898 gr. $BaSO_4$.
0.3764 gr. de même 0.2220 gr. $BaSO_4$.
Trouvé : Ba 34.55, 34.69.
Calculé pour $C_6H_3BrO_5Ba+H_2O$: Ba 35.13.

Le sel de barium donna, après décomposition avec de l'acide chlorhydrique et extraction de la solution à l'éther, des cristaux d'un point de fusion de 70°—100° qui, séchés à 100°, fondirent ensuite de 149° à 150°. L'acide ne s'était donc pas transformé pendant la neutralisation.

L'éther éthylique acide de l'acide α-céto-β-brome-β-butène-α.γ-dicarbonique

$$\begin{array}{l} CH_3CCOOH \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; CBrCOCOOC_2H_5. \end{array}$$

Ce composé est obtenu en chauffant sous une pression de 20 m.m. à ± 50° la solution alcoolique de l'acide. L'alcool qui distille contient l'eau formée. Ensuite une nouvelle quantité d'alcool de 99 p. 100 est ajoutée au résidu et on répète encore une fois cette distillation. Le contenu du ballon distillatoire cristallisa sur de l'acide sulfurique. Les cristaux, lavés quelques fois avec de l'eau, filtrés et séchés sur de l'acide sulfirique, fondent de 76°—77°. On a obtenu 2.5 gr. de l'éther de 5 gr. de l'acide.

0.2789 gr. donnèrent 0.3723 gr. CO_2 et 0.0922 gr. H_2O.
Trouvé: C 36.41; H. 3.68.
Calculé pour $C_6H_4BrO_5(C_2H_5)$: C 36.23; H. 3.39.

Le même composé se forme quand on fait passer un courant

Digitized by Google

de vapeur d'alcool de 99 p. 100 (25 gr.) dans la solution alcoolique (25 gr.) de l'acide monobromé (6 gr.), chauffée à 110°—120° (rendement 2.5 gr.), ou quand on évapore sur l'acide sulfurique la solution alcoolique de l'acide, saturée par de l'acide chlorhydrique.

Le titrage donna aussi pour résultat, que le composé est l'éther éthylique acide. 0.3735 gr. ont été neutralisés par 14.2 c. c. de KOH $^1/_{10}$ m. (indicateur: tournesol); on calcule pour $C_6H_4BrO_5(C_2H_5)$ comme acide monobasique 14.1 c. c. de KOH $^1/_{10}$ n.

Le sel de potassium de l'éther, obtenu par échauffement ménagé de l'éther avec une solution de carbonate de potassium, cristallise en aiguilles (sur de l'acide sulfurique).

0.1780 gr. donnèrent 0.0500 gr. K_2SO_4.
Trouvé: K 12.6.
Calculé pour $C_6H_3BrO_5(C_2H_5)$ K: K 12.8.

Le sel de baryte de l'éther, obtenu par neutralisation de l'éther avec de l'eau de baryte, devient gommeux. L'éther décolore une solution aqueuse de brome en se liquéfiant; sur de l'acide sulfurique le brome se dégage et l'éther non transformé se dépose. En chauffant avec du brome la même réaction a lieu qu'avec l'acide.

L'addition de brome à l'acide α-céto-β-brome-β-butène -α. γ-dicarbonique.

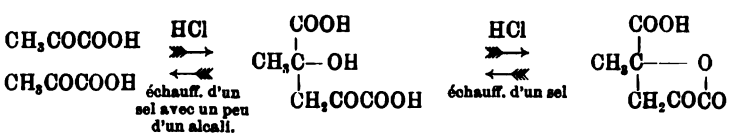
La solution aqueuse de l'acide absorbe du brome à la température ordinaire et devient incolore. Une solution aqueuse de 5 gr. de l'acide anhydre et 3.4 gr. de brome, soit une molécule de brome sur une molécule d'acide, se brunit après quelque jours et du brome se dégagea. En même temps des cristaux (plus de 4 gr.) se déposèrent. Leur point de fusion était de 149°; c'était donc

Digitized by Google

l'acide anhydre, qui ne s'était pas transformé. Il résulte de cela que l'acide est non saturé, mais le produit d'addition avec le brome n'est pas stable à l'état solide; l'acide non transformé se dépose, tandis que le brome se dégage de la solution. Donc, quand on ajoute deux molécules de brome à une molécule de la lactone à la température ordinaire, on obtient aussi l'acide α-céto β-brome-β-butène-α. γ-dicarbonique (la solution est incolore au commencement) et l'excès de brome se dégage de la solution.

Résumé.

Les sels d'ammonium, de potassium et d'argent de la lactone et de l'acide α-céto-γ-oxybutane-α. γ-dicarbonique ont été préparés. Les sels neutres de l'acide α-céto-γ-oxybutane-α. γ-dicarbonique se transforment en sels de l'acide pyruvique. Cette dissociation est totale. On a déjà constaté que l'aldol de deux molécules d'acide pyruvique est formé de cet acide par l'action de l'acide chlorhydrique, et que ce composé se transforme en sa lactone; les sels de la lactone se transformant par échauffement de leur solution en sels acides de l'acide lactonique, et les sels neutres de cet acide sous l'influence d'un alcali en sels de l'acide pyruvique, le cycle est complet. On a donc:



L'α. γ-lactone de l'acide α-céto-γ-oxybutane-α. γ-dicarbonique est un produit intermédiaire de la synthèse de l'acide pyrotartrique en partant de l'acide pyruvique.

L'acide mésaconique n'a pas été trouvé, ni par l'action de l'acide chlorhydrique sur la lactone, ni par l'action de cet acide sur l'acide pyruvique.

Digitized by Google

L'acide métapyruvique ne donne pas l'hydrazone de l'acide pyruvique.

Le parapyruvate de baryte se décompose totalement par l'eau bouillante en pyruvate de baryte.

L'action du brome sur la lactone donne l'acide α-céto-β-brome-β-butène-α. γ-dicarbonique.

Utrecht, Février 1902.

Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Digitized by Google

209

L'acide vinylglycolique (buténolique 1. 3) et ses transformations [1]),

PAR M. G. VAN DER SLEEN.

L'acide vinylglycolique $CH_2 : CH . CH . OH . COOH$ [2]) n'a plus été étudié depuis que, en 1885, M. LOBRY DE BRUYN a préparé ce corps en partant de l'acroléine [3]). L'examen plus détaillé de cette substance, qui est le premier terme des oxyacides non-saturés normaux, pourrait présenter cependant un certain intérêt. C'est pour cette raison qu'à la demande de M. L. D. B. j'en ai repris l'étude. Le projet primitif était de tâcher de transformer l'acide en acide (ou plutôt en un des acides) trioxybutyrique (érythrique) [4]), et de passer de ce corps, au cas où son rendement serait suffisant, à un des tétroses. Cependant les observations, faites lors

---

[1]) Voir ma thèse de doctorat à l'université de Bâle, 1901.

[2]) RICHTER dans son Lexikon p. 103 donne le nom: acide γ-oxypropène-γ-carbonique.

Le congrès de Genève a accepté pour le groupe $CH_2 : CH -$ le nom d'éthényle au lieu de vinyle; en admettant ce terme on reviendrait au nom d'acide éthénylglycolique, choisi par moi dans ma première communication et employé aussi par BEILSTEIN (I. 589). Le nom vinyle pour $CH_2 : CH -$ est pourtant plus en usage.

Le nom α-oxy-β-buténoïque est également propre. L. D. B.

[3]) Ce Rec. 4, 221.

[4]) Voir un mémoire prochain de M. C. PREY.

Digitized by Google

de la transformation de l'amide en acide, combinées aux intéressants résultats des travaux de M.M. FITTIG et GINSBERG et de M.M. FITTIG et SCHAAK [1]) sur les transformations que subissent les acides phényl- et méthyl-α-oxycrotonique (α-oxypenténique): $C_6H_5 . CH : CH . CHOH . COOH$ et $CH_3 . CH : CH . CHOH . COOH$ sous l'influence des acides minéraux et des alcalis, ont été la cause que je me suis borné à l'étude de l'acide vinylglycolique même et de ses transformations.

Je veux rappeler encore qu'en 1890 M. JOHANNY [2]) a préparé, en partant de la méthyléthylacroléine et par addition de HCAz, entre autres un nitrile et de même un amide qui, par ébullition avec de la chaux, a été transformé quantitativement en un acide, envisagé par lui comme un oxyacide non saturé (ac. α-oxy-β-méthyl-β-hexénique). Vu les résultats obtenus par M. FITTIG et ses collaborateurs et par moi, il ne me paraît pas invraisemblable, que cet acide soit un acide cétonique saturé (ac. méthyl-propylpyruvique).

J'ai commencé ce travail à la fin de 1897; pour des raisons personnelles il m'a été impossible de le mettre à fin plus tôt [3]).

J'ai divisé ce mémoire comme suit:

I. Préparation de l'acroléine et du nitrile.
   a. le nitrile.
   b. l'acétate du nitrile.
II. Ether de l'acide vinylglycolique.
III. Amide „ „ „
   amide bibromé.
IV. Acide vinylglycolique.
   a. sels.
   b. acide bibromé.

---

[1]) Ann. **299**, 1, 11, 34. KUGEL, ibid. 50.
[2]) Mon. **11**, 399.
[3]) Commun. prov. ce Rec. **18**, 302.

Digitized by Google

V. La transposition intramoléculaire et les condensations de l'acide vinylglycolique.
VI. Action des acides forts.
VII. Action des alcalis.
a. acide propionylformique.
b. acide polymère.
c. produits de condensation.
1. produit A.
2. produit B.
3. acide cétonique.
VIII. Abrégé des résultats.

I. *Préparation de l'acroléine et du nitrile.*

La préparation d'une quantité d'env. 600 gr. d'acroléine en une seule opération dans $1^1/_2$ à 2 heures a été décrite déjà dans une communication provisoire [1]). Il est à remarquer encore, que le rendement est plus notable, quand le bisulfate de potasse est bien pulvérisé et séché, et que la glycérine brute est débarrassée de l'eau présente et mélangée quelques jours avant l'opération avec le bisulfate [2]).

L'acroléine n'est pas débarrassée de la petite quantité de SO_2, qui ne gêne pas; elle n'est pas non plus séchée; au contraire la présence de traces d'humidité a été reconnue avantageuse à la transformation en nitrile.

Cette transformation a été exécutée d'après la méthode indiquée par M. Lobry de Bruyn [3]); j'ai essayé encore quelques variations, qui pourtant n'ont pas présenté d'avantages.

---

[1]) Ce Rec. **18**, 302.

[2]) Le rendement est augmenté également en opérant avec des quantités de matériaux qui ne sont pas trop grandes. Tandis que 2 Kg. de glycérine et 4 Kg. de bisulfate ont donné un peu plus de 600 gr., la moitié de ces quantités m'a fourni 330 à 360 gr. M.M. E. Fischer et Tafel (Ber. **20**, 3388) ont obtenu 1.7 Kg. en partant de 12.5 Kg. de glycérine.

[3]) Ce Rec. **4**, 221.

Digitized by Google

Voici les particularités du mode opératoire, par lequel les 600 gr. d'acroléine, le jour même de leur préparation, furent transformés en nitrile.

Lors de la rectification de l'acroléine, celle-ci est recueillie dans un ballon jaugé de 3 L., contenant env. 1.5 L. d'éther, séchés par du chlorure de calcium et pesés d'avance. La distillation finie on remplit le ballon, pesé d'abord une seconde fois, jusqu'à la marque avec de l'éther sec. On a obtenu ainsi une quantité pesée d'acroléine dans un volume de 3 L.

On partage ensuite sur une dizaine de bouteilles d'environ 1 L., munies d'un tube abducteur, un volume de la solution éthérée correspondant à 60 gr. d'acroléine; on dilue avec de l'éther sec jusqu'à env. $^1/_2$ L., on ajoute ensuite 100 gr. de cyanure de potasse séché et pulvérisé (env. $1^1/_2$ mol.) et enfin par portions la quantité équivalente [90 gr.] d'acide acétique glacial. On commence par l'addition d'env. 20 gr. et attend jusqu'à ce que le commencement de la réaction se trahit par un léger échauffement. Cette élévation de température commence souvent après quelques minutes, plusieurs fois pourtant après une demi-heure ou une heure. Dans ces derniers cas il est à propos de faire commencer la réaction en introduisant dans le flacon quelques très petits morceaux de glace.

Si la réaction marche trop énergiquement, ce qui peut arriver si les matériaux sont trop humides, ou si l'on a ajouté une quantité trop notable d'acide acétique à la fois, il se dégage de l'acide cyanhydrique, tandis que l'éther peut entrer en ébullition; il faut alors refroidir énergiquement. Dans ce cas le rendement en nitrile peut être moins notable, parce que l'acroléine, en contact avec des substances alcalines humides, se polymérise facilement.

Pendant la réaction le cyanure de potassium pulvérisé est transformé en une masse volumineuse d'acétate. Pour la séparer de la solution éthérée du nitrile [1]) (solution qui,

---

[1]) On peut interrompre ici les opérations usqu'à un autre jour.

Digitized by Google

au cas où la réaction a bien réussi, est restée incolore), on additionne une quantité d'eau telle que l'acétate volumineux s'agglomère en une masse humide, de sorte qu'on peut verser aisément l'éther dans des flacons contenant du chlorure de calcium. Le reste de la solution éthérée est obtenu au moyen d'un entonnoir à robinet en dissolvant d'abord totalement l'acétate. Il est à remarquer pourtant, qu'il est nécessaire de travailler rapidement, parce que la solution aqueuse de l'acétate se colore spontanément en brun et abandonne ensuite à l'éther une huile brune, qui rend plus difficile la purification du nitrile.

Le lendemain on distille la solution éthérée et retient ainsi le nitrile brut comme un liquide mobile, presque incolore, sentant un peu l'acide cyanhydrique et d'un p. spéc. variant de 0.96 à 0.98. Le rendement, tout en étant variable, est très suffisant; le poids surpasse toujours celui de l'acroléine et la teneur en nitrile pur est d'env. 70 %[1]). Au cas où l'opération a marché moins régulièrement le nitrile brut est plus coloré et plus épais.

Le nitrile de l'acide α-oxybuténique $CH_2:CH.CH(OH).CAz$ peut être obtenu à l'état presque pur par distillation sous pression réduite. Comme lors de cette distillation a lieu une décomposition en ses deux composants (mentionnée déjà par M. Lobry de Bruyn), il est nécessaire d'appliquer

---

[1]) Sa teneur en azote a été trouvée p. e. égale à 11.7 % et 11.8 %, celle du nitrile pur étant de 16.8 %.

300 gr. d'acroléine m'ont donné une fois 455 gr. de nitrile brut, contenant encore un peu d'éther, d'acide acétique et une certaine quantité de l'huile mentionnée. D'après le dosage de l'azote la teneur en nitrile est de ± 70 %, ce qui est égal à 320 gr. de nitrile pur. Quand on met en ligne de compte que le nitrile est miscible à l'eau en toutes proportions, et que la solution aqueuse de l'acétate n'a pas été épuisée par de l'éther, l'on voit que le rendement surpassera sans doute 80 % de la quantité théorique. Le nitrile brut obtenu par M. Lobry de Bruyn, qui a opéré sur une échelle plus petite, contenait plus de nitrile pur (env. 90 % voir ce Rec. 4, 224).

Digitized by Google

le vacuum d'une trompe à eau fonctionnant très bien. L'influence d'une différence peu notable de la pression et par conséquent de la température est très grande; cela résulte des expériences suivantes. En distillant sous une pression de 19—22 m.m. (à laquelle correspond un point d'ébullition d'env. 100°) la décomposition, quoique peu notable, était pourtant telle, que la pression allait peu à peu en s'élevant, et comme avec celle-ci la température et la décomposition augmentaient, la distillation dut être interrompue. Au contraire en distillant sous une pression de 15 à 17 m.m. l'opération pouvait être mise à fin. Le produit obtenu ainsi n'est pourtant pas encore chimiquement pur, comme le résultat des analyses, faites avec un produit rectifié une seconde fois, le démontre.

0.2188 gr. ont donné 0,4568 gr. CO_2 et 0.1232 gr. H_2O.
0.5403 gr. (anal. d'après KJELDAHL) = 64.4 c.m.c. d'un acide à 0.0983 n.
Trouvé: C. 57.0. H. 6.25. Az. 16.4
Calc. p. C_4H_5OAz.: C. 57.8 H. 6.0. Az. 16.8.[1])
Poids spéc. ($^{15°}/_{4°}$) d'une fraction bouillant à 92° (16—17 m.m.) 1.0086.
" " " " " à 95° (16—17 m.m.) 1.0094.
Moy. 1.009; p. d'éb. 93°—94° à 16—17 m.m.

Le nitrile $CH_2 : CH . CHOH . CAz$ est un liquide incolore, d'une odeur assez forte, ressemblant un peu celle de l'acide cyanhydrique. Distillé fraîchement il ne contient pas ce dernier corps (un papier imbibé de sulfate de cuivre et de guajac ne bleuit pas); après quelques jours des traces de HCAz prennent pourtant naissance spontanément.

Il ne se solidifie pas à une température de —80°.

Il est miscible en toutes proportions à l'eau [2]), aux alcools éthylique et méthylique, à l'éther, à l'acétone et au benzène

---

[1]) Teneur en Az d'une autre portion = 16.5. M. L. d. B. (l. c. p. 225) avait trouvé pour un produit débarrassé par échauffement sous pression réduite des impuretés volatiles: C. 59.8, H. 6.7, Az. 16.6.

[2]) Il est même un peu hygroscopique; il est à remarquer que l'homologue supérieur, le nitrile de l'acide α-oxypenténique, préparé par M.M. FITTIG et SCHAAK (Ann. 299, 36) est insoluble dans l'eau.

Digitized by Google

et ses homologues; il n'est que peu soluble dans le sulf re de carbone et l'éther de pétrole. Il attaque un peu la peau et fait naître après quelque temps des cloches.

Il est à noter que le nitrile ne se combine que difficilement au brome; il en est ainsi de son acétate (pour quelques particularités voir plus loin), tandis que d'autres dérivés (amide, acide) se combinent aisément à cet halogène.

Le permanganate alcalin est décoloré instantanément.

Mélangé à de la phénylhydrazine, le nitrile donne peu à peu un produit huileux qui n'a pourtant pas été examiné de plus près.

L'acétate du nitrile, dont l'existence démontre la présence d'un groupe hydroxyle dans le nitrile, peut être préparé en mélangeant 20 gr. du nitrile brut avec 40 gr. d'anhydride acétique et 10 gr. d'acétate de sodium sec; le ballon est muni d'un réfrigérant ascendant. Après quelques minutes le commencement de la réaction s'accuse par un échauffement spontané; la température monte jusqu'à 70° et 80°. Le contenu du ballon, qui se colorait en brun, fut chauffé jusqu'à ébullition pendant 5 min., et additionné d'eau chaude qui décomposait l'anhydride acétique en excès. Après le refroidissement on épuisait par de l'éther; celui-ci fut lavé à quelques reprises avec une solution de carbonate de sodium, séché par du sulfate de sodium anhydre et distillé. Le résidu fut d'abord distillé dans le vide (rendement 10 gr.), puis fractionné. La partie principale passait de 75° à 75°.5 (pression 15—16 m.m.). Le p. sp. ($^{15°}/_{4°}$) de deux portions était respectivement 1.0354 et 1.0357, moyenne 1.0355.

L'analyse élémentaire a prouvé que la substance était pure.

0.2166 gr. ont donné 0.4534 gr. CO_2 et 0,1080 gr. H_2O.
Trouvé: C.57.5, H. 5.5, Az. (d'après Kjeldahl) 11.25.
Calc. p. $C_6H_7O_2Az$: C 57.6, H. 5.6, Az. 11.20.

L'acétate est une substance incolore, dont l'odeur n'est pas désagréable, ne se solidifiant pas de —70° à —80°, miscible avec les dissolvants organiques ordinaires; l'eau en

Digitized by Google

dissout également des quantités assez notables. La phénylhydrazine ne réagit pas.

L'acétate ainsi que le nitrile (comme il a été remarqué déjà) ne se combine que lentement au brome. Une solution d'un poids connu de l'acétate dans du chloroforme fut additionnée goutte par goutte d'une solution chloroformique titrée de brome (0,1 gr. p. c. m. c.). Les premières gouttes furent décolorées promptement; l'addition avançait pourtant de plus en plus lentement, de sorte que, après 36 h., la moitié de la quantité calculée du brome ne s'était pas encore combinée à l'acétate. En ajoutant maintenant d'un seul coup la quantité restante du brome, j'ai pu constater que la coloration brune n'avait disparu qu'après plusieurs semaines. Il va sans dire que dans ces circonstances la réaction n'est plus une addition simple.

Il est à remarquer que M. Johanny a observé également une vitesse d'addition de brome moins notable pour l'acétate du nitrile de l'acide α-oxy-β-méthyl-β-pentène-carbonique [1]), tandis que le nitrile même réagit facilement.

II. *Ether éthylique de l'acide vinylglycolique* [2]).

Une solution de 25 gr. du nitrile brut, dans 50 gr. d'un alcool de 90 p.c., placée dans de l'eau froide, a été saturée par de l'acide chlorhydrique gazeux; le liquide, qui avait abandonné déjà des quantités notables de chlorure d'ammonium, fut chauffé encore pendant quelques heures au bain-marie, tout en faisant passer un lent courant de HCl; refroidi il fut mélangé avec de l'eau et neutralisé par une lessive de soude concentrée. L'éther composé fut épuisé par de l'éther et la solution éthérée, qui avait été

---

[1]) Mon. **11**, 406. Nom employé par Richter dans son Lexikon.

[2]) Lobry de Bruyn, ce Rec. **4**, 230.

Digitized by Google

séchée par du sulfate de sodium anhydre, fut distillée; le résidu fractionné dans le vide passait en majeure partie à 68° à une pression de 15 m.m. Le rendement est d'environ 70 %. Les p. spéc. ($^{15°}/_{4°}$) de deux fractions consécutives étaient identiques et égales à 1.0470.

Distillé à la pression ordinaire l'éther passe à 173° (756.5 m.m.); une décomposition très minime se manifeste pourtant par la coloration du liquide bouillant et le changement de l'odeur. Voici le résultat de l'analyse:

0,2273 gr. ont donné 0,4579 gr. CO_2 et 0,157 gr. H_2O.
Trouvé: C 54.9 H 7.7
Calc. p. $C_6H_{10}O_2$: C 55.38 H 7.7.

L'éther $CH_2 : CH . CHOH . COOC_2H_5$ est un liquide d'une odeur agréable, miscible aux dissolvants organiques ordinaires. L'eau à la température ordinaire en dissout env. 30 %, tandis que l'éther même dissout env. 50 % d'eau; il serait sans doute intéressant d'étudier plus amplement le système eau-éther.

L'éther diffère de son isomère l'éther acétylacétique, outre par les constantes physiques, par son indifférence vis à vis de la phénylhydrazine; il est très peu coloré par du chlorure ferrique.

Une lessive caustique très diluée paraît donner lieu à des condensations ou à des transpositions, qui pourtant n'ont pas encore été étudiées de plus près. Il sera également d'un certain intérêt d'étudier la transformation qui a lieu à l'échauffement ou à l'ébullition prolongée de l'éther; j'ai observé la formation d'un corps cristallin, pas ou peu soluble dans de l'éther ordinaire.

III. *L'amide de l'acide vinylglycolique.*
(Vinylglycolamide ou buténolamide 1. 3).

La préparation de l'amide $CH_2 : CH . CHOH . CO . AzH_2$, qui m'a servi de point de départ pour l'étude ultérieure, demande

Digitized by Google

quelques précautions, d'abord parce que le nitrile se décompose et se condense sous l'influence d'un acide et à une température un peu élevée, en second lieu parce que l'action hydratante peut aller trop loin, de sorte qu'on obtient l'acide libre ou plutôt ses produits de transformation. Le nitrile est devenu dans ce cas une huile épaisse, évidemment un mélange très compliqué.

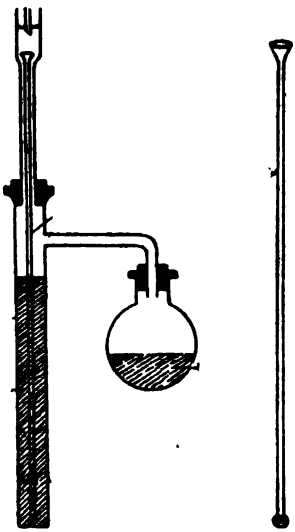
Il faut donc opérer de la façon suivante; 25 c. m. c. du nitrile brut et 30 c. m. c. d'un acide chlorhydrique d'env. 38 %, refroidis séparément par un bain de glace et de sel, sont mélangés dans une bouteille d'env. 1 L. Au commencement aucune réaction ne se manifeste; la température commence pourtant à s'élever lentement. Il faut prendre soin alors qu'elle ne dépasse pas 10°; quand une élévation spontanée de la température n'a plus lieu, on introduit de nouveau dans la même bouteille un pareil mélange de nitrile et d'acide chlorhydrique, tout en prenant les mêmes précautions. Ceci peut être répété quatre à cinq fois. On peut opérer avec quelques bouteilles à la fois, de sorte qu'un $^1/_2$ Kg. du nitrile peut être transformé aisément en un seul jour. Il est nécessaire d'observer les bouteilles après que toutes les portions y ont été introduites; la transformation peut être considérée comme finie, quand la température du mélange, après une heure de repos, ne s'est pas élevée au-dessus de celle du laboratoire (15° à 20°), et que les premiers cristaux de chlorure d'ammonium commencent à paraître. Quand la température monte spontanément jusqu'à 25° ou 30°, elle peut s'élever promptement; une décomposition avec dégagement de HCAz et HCl prend naissance et l'expérience a échoué.

Au moment où l'état indiqué a été atteint on verse le contenu de plusieurs bouteilles dans un grande bouteille, à large ouverture, qu'on place dans un mélange de sel et de glace. On y verse alors goutte à goutte, tout en remuant énergiquement au moyen d'une turbine, une lessive de soude très concentrée, jusqu'à réaction acide faible. Lors

Digitized by Google

de cette opération il faut également prendre soin que la température, surtout an début, ne s'élève pas au-dessus de 15° à 20°.

La solution obtenue ainsi est concentrée ensuite par distillation sous pression réduite. Quand, à cause de la séparation du chlorure de sodium solide, les soubresauts deviennent trop violents, on filtre le sel à la trompe et continue la concentration jusqu'à ce que le volume du liquide soit environ 1 à 1 $^1/_2$ fois celui du nitrile transformé. La solution concentrée de l'amide, brunâtre et inodore, obtenue ainsi, contient encore des produits de condensation et de décomposition; elle est rendue alcaline et épuisée par de l'éther au moyen d'un appareil à extraction. Comme l'amide n'est que peu soluble dans ce dissolvant et très soluble dans l'eau, l'opération dure plusieurs jours. Le simple appareil dont je me suis servi et que je suis bien recommander est une imitation de celui de Smetham, due à M.M. Baas et Bosman [1]), et dont la construction est claire par la figure ci-jointe. Quand on doit opérer sur une échelle plus grande on peut se servir soit d'un tube plus long ou bien d'un flacon-laveur ordinaire à tube abducteur large; à ce tube on relie le ballon par un tube de caoutchouc. Pendant l'épuisement le volume de la solution aqueuse diminue, tandis qu'une masse cristalline se sépare dans le ballon [2]). Les croûtes cristallines un peu colorées sont essorées



[1]) Z. f. angew. Ch. 1900. 367.

[2]) Quand l'amide reste en surfusion on doit introduire un cristal ou bien secouer fortement.

Digitized by Google

à la trompe, pulvérisées et lavées par une quantité assez notable d'éther sec. Traitée ainsi l'amide est presque incolore et pratiquement pure. La purification ultérieure, nécessaire pour l'analyse élémentaire etc., peut être atteinte par recristallisation dans l'éther sec. Ceci demande une quantité considérable du dissolvant, la solubilité n'étant que très petite; elle n'est pas nécessaire pour les transformations ultérieures de l'amide. Après la distillation de l'éther on peut obtenir une nouvelle quantité de l'amide, ou bien l'on retient une huile à odeur piquante qui contient encore de l'amide et de l'acide; dissoute dans de l'eau elle donne une solution trouble, qu'on filtre [après addition d'un peu de silice (kieselguhr)] [1]) et qu'on sursature par de l'alcali; le solution obtenue ainsi peut être épuisée de nouveau. [2])

L'amide, recristallisée dans l'éther, se présente sous forme de feuillettes, grandes (jusqu'à 1 c.m.), bien formées, éclatantes et grasses au toucher. Elle se dissout facilement dans l'eau avec refroidissement, et également dans l'alcool éthylique et l'acétone; à l'ébullition ces deux liquides le dissolvent en toute proportion. L'amide au contraire n'est que peu soluble dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, le benzène, et l'éther de pétrole. Son point de fusion est de 80°.8. On peut la distiller à une pression réduite; le p. d'éb. à 20—21 m.m. est de 155° à 158°; une légère décomposition se manifeste pourtant.

A l'analyse

0.2398 gr. ont donné 0.4192 gr. CO_2 et 0.1503 gr. H_2O.
0,4731 gr. (d'après Kjeldahl) = 56.57 c.m.c. d'un acide à 0.0848 normal.
Trouvé: C 47.6, H 7.0, Az. 13.9.
Calculé pour $C_4H_7O_2Az$: C 47.5, H 6.93, Az. 13.86.

---

[1]) La silice abandonne à l'acétone un résidu qui se solidifie, mais ne cristallise pas. Il contient 16.0% d'Az; probablement il constitue un produit de condensation du nitrile, formé sous l'influence du cyanure de potasse aqueux (p. 218).

[2]) M. Prey (voir un mémoire prochain) a obtenu 250 gr. d'amide pure en partant de 2.5 Kg. d'acroléine.

Digitized by Google

$\gamma.\beta.\alpha$. **Dibromoxybutyramide** (dibromobutanolamide 1.2.3 on 4.3.2). L'amide se combine, contrairement à ce qui a été remarqué pour le nitrile, facilement avec une mol. de brome. Si l'on verse sur l'amide du chloroforme et qu'on ajoute goutte à goutte une solution chloroformique de brome de 10 %, tout en refroidissant par de l'eau, l'halogène disparaît promptement, tandis que l'amide se dissout. En continuant l'addition du brome on peut constater qu'à un certain moment on obtient une solution limpide, qui ne tarde pas à déposer une croûte cristalline, qui constitue le dibromure. Après avoir ajouté la quantité théorique de brome, on abandonne le flacon à lui-même et essore à la trompe; le produit recueilli ainsi est suffisamment pur; on obtient une nouvelle petite portion en concentrant le liquide-mère à une température très basse. Le résidu constitue un liquide huileux, contenant encore de l'amide et une substance d'une odeur pénétrante, non désagréable, qui se fixe obstinément aux mains et aux habits.

Le dibromamide est à peu près insoluble dans les dissolvants organiques ordinaires; l'eau et l'alcool bouillants, qui le dissolvent plus, le décomposent lentement. Quand il s'agit de la purification d'une petite quantité, on peut se servir du tétrachlorure de carbone; pour des portions plus grandes et plus impures on peut appliquer une recristallisation rapide dans l'eau chaude, quoique cette opération engendre une perte de substance par décomposition sous formation de HBr, réaction qui du reste était à prévoir.

A l'échauffement la dibromamide se décompose avant de se fondre. L'analyse a prouvé que la composition du produit d'addition correspond à la formule $CH_2Br.CHBr.CHOH.COAzH_2$.

0.2066 gr. ont donné 0.3007 gr. AgBr.
0.5114 gr. (anal. d'après Kjeldahl) = 23.5 c. m. c. d'un acide à 0.0843 normal.

Trouvé: Br 61.9; Az 5.42.
Calculé p. $C_4H_7O_2AzBr_2$: „ 61.3; „ 5.36.

Digitized by Google

IV. *Acide vinylglycolique* (*ou buténolique* 1. 3.).

Il a été remarqué déjà que, lors de la transformation du nitrile en amide, une certaine quantité de l'acide prend naissance simultanément; celui-ci passe dans l'éther en épuisant la solution acidulée, débarrassée de la majeure partie de l'amide. Le résidu acide sirupeux fut neutralisé par du carbonate de zinc, dans le but de préparer, d'après les indications de M. Lobry de Bruyn, le sel de zinc qui cristallise très bien. La cristallisation de ce sel n'était pourtant que peu complète, la majeure partie restant sirupeuse. En examinant quelle était la cause de cet insuccès, j'ai constaté la présence d'acide acétique, d'amide et d'un corps résineux. Il faut donc purifier l'acide brut en chassant le premier par un courant de vapeur d'eau[1]), et les deux derniers corps par un nouvel épuisement continuel par de l'éther de la solution neutralisée par de la soude. Cette dernière, acidulée alors par de l'acide sulfurique, est extraite également par de l'éther et la solution éthérée de l'acide, séchée par du sulfate de sodium anhydre, est distillée au bain-marie.

Le résidu contient encore de l'eau, l'acide libre étant très hygroscopique. M. Lobry de Bruyn a obtenu l'acide pur en séchant le résidu dans le vide; la partie sirupeuse se solidifiait alors de plus en plus. Pour moi j'ai appliqué encore la distillation à pression réduite, et j'ai constaté qu'on peut obtenir ainsi un acide, se solidifiant dans le récipient et qui contient encore 2 % d'eau, dont on peut le débarrasser presque totalement dans un exsiccateur.

Lors de cette distillation j'ai recueilli quatre portions à une pression de 17 m. m.

---

[1]) L'acide vinylglycolique est également volatil avec la vapeur d'eau; l'eau condensée en contient 8.6 gr. p. L., qui furent transformés dans le sel de barium pur. Comme méthode de purification la distillation par de la vapeur d'eau me paraît trop longue.

Digitized by Google

1e. Fraction, passant de 40°—100°, liquide épais incolore, contenant 46.2 % d'acide.

2e. Fraction, passant de 100° à 130°, liquide épais avec 82.5 % d'acide, se solidifie dans l'exsiccateur.

3e. Fraction, portion principale, passant de 130°—135°, se solidifie, contient 97.7 % d'acide.

4e. Fraction, passant de 135°—139° et solide; elle contient un peu d'une lactone; sa présence est accusée par le fait, qu'après le titrage à la température ordinaire (= 90 % de l'acide) un échauffement avec un excès connu de lessive en combine encore une petite quantité (= 4 % de la lactone).

Cette lactone, absente dans les autres fractions, s'est formée évidemment de l'acide par perte d'eau. Le résidu de la distillation en contient du reste davantage, ce qui explique que les fractions 3 et 4 contenaient toujours un peu d'eau. On peut prouver son existence en extrayant le résidu solide amorphe et brun, fondu d'abord, par de l'éther; celui-ci laisse un résidu dont 0.908 gr., titrés à la température ordinaire, ont neutralisé 3.72 c. m. c. d'une lessive normale; après ébullition avec un excès connu de cette lessive 3.85 c. m. c. avaient disparu. De plus ce résidu insoluble dans l'eau, mis en contact avec un excès d'eau de baryte, donnait aprés quelque temps une solution du vinylglycolate de barium.

Je n'ai pas réussi pourtant à obtenir une lactone à l'état de pureté et cristallisée; la formation simultanée de plusieurs anhydrides à la fois n'est pas exclue et même probable.

L'acide pur forme des aiguilles incolores; il est excessivement hygroscopique; un cristal, exposé à l'air, se liquéfie en quelques secondes, le sirop formé abandonne cependant l'eau attirée à de l'acide sulfurique. J'ai remarqué déjà que l'acide passe avec la vapeur d'eau (8 à 9 gr. p. L.); à la température ordinaire il est un peu volatil à pression réduite et perd régulièrement en poids. Je n'ai pas réussi à recristalliser l'acide dans un dissolvant quelconque; son

Digitized by Google

hygroscopicité si notable et sa propiété de se séparer d'abord sous forme de sirop ont fait échouer mes expériences; les seuls liquides qui le dissolvent un peu abondamment sont (outre l'eau) les alcools éthylique et méthylique.

Abandonné à lui-même dans un tube scellé l'acide solide se transforme en quelques mois en un sirop blanc, évidemment une lactone ou un éther. La solution de ce sirop dans de la soude, acidulée, abandonne à l'éther l'acide régénéré. L'acide vinylglycolique se comporte par conséquent comme d'autres oxyacides.

Il est évident que les propiétés de l'acide rendent difficile ou impossible une détermination exacte des constantes physiques.

L'analyse du produit distillé et séché dans un exsiccateur vide fait voir que l'acide est à peu près pur:

0.2041 gr. ont donné 0.3473 gr. CO_2 et 0.1222 gr. H_2O.
Trouvé: C 46.4 H 6.6.
Calc. p. $C_4H_6O_3$: C 47.06 H 5.9.

Les nombres trouvés par M. Lobry de Bruyn avec un produit non distillé sont un peu plus concordants (C 46.8, H 6.1).

J'ai déterminé le point de fusion en mettant 0,3 gr. de l'acide fraîchement distillé dans un petit tube d'essai qui fut placé dans un exsiccateur vide. De temps en temps j'ai déterminé la température, à laquelle les premiers cristaux commençaient à se fondre. La température la plus élevée que j'ai observée est 33° [1]).

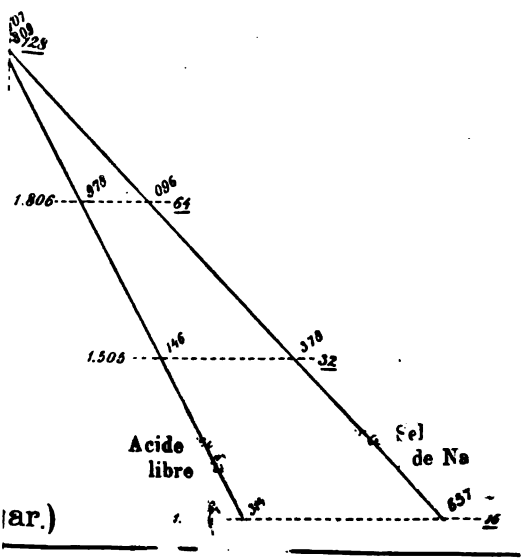
J'ai tâché de déterminer le point d'ébullition, en distillant de nouveau une portion (8 à 10 gr.) comme la portion N°. 3 (p. 223), exprimée d'abord dans une atmosphère sèche entre du papier buvard. A une pression de 12—13 m.m. la majeure partie de l'acide passait entre 128°.6 et 130°,2; le distillat contenait pourtant une trace d'eau.

---

[1]) Je crois que le p. d. fus. de 40° donné (cependant sous réserve) par M. L. D. B. est un peu trop élevé.

Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

sirupeux qui se solidifiait bientôt. Après recristallisation dans l'éther j'obtins des cristaux qui fondaient à 41°; un p. de fus. de 42°—44° est celui donné pour l'acide α-oxybutyrique $CH_3.CH_2.CHOH.COOH$.

Les synthèses et les transformations décrites dans les pages précédentes rendent certain, que l'acide obtenu de l'acroléine est bien réellement l'acide vinylglycolique: $CH_2:CH.CHOH.COOH$.

V. *Les transpositions intramoléculaires et les condensations de l'acide vinylglycolique.*

Au moment ou je m'occupais de la transformation de l'amide en acide vinylglycolique en essayant plusieurs acides et bases, paraissaient les mémoires déjà cités de Fittig et ses collaborateurs Ginsberg, Petkow et Schaak, et celui de Kugel [1]).

Fittig avait été frappé par le fait qu'un acide, obtenu par addition d'acide cyanhydrique à l'aldéhyde cinnamique, et qui d'après cette synthèse devait être considéré comme de l'acide phényl-α-oxycrotonique: $C_6H_5.CH:CH.CHOH.COOH$, se comportait plutôt comme de l'acide benzoylpropionique $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.COOH$. Sa comparaison avec l'acide obtenu d'après Burcker par synthèse, en faisant réagir le benzène sur l'anhydride succinique sous l'influence du chlorure d'aluminium, démontrait l'identité des deux acides. Il faudrait donc accepter que l'acide phényl-α-oxycrotonique lors de sa synthèse avait subi une transposition intramoléculaire; ceci devenait plus certain encore quand Fittig et Ginsberg réussirent à préparer le véritable acide phényl-α-oxycrotonique

---

1 [1]) Ann. 299, 1, 50. Voir ici l'exposé historique de M. Fittig et la itérature complète; comm. prov. Ber. 29, 2582 (1896).

Digitized by Google

et demontrèrent que celui-ci, chauffé avec de l'acide chlorhydrique, se transformait en acide benzoylpropionique, donc

$$C_6H_5.CH:CH.CHOH.COOH \rightarrow C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.COOH.$$

Puis Fittig et Schaak ont réussi également à transformer à peu près quantitativement l'acide α-oxy-β-penténique (ou penténolique 2.4., préparé en partant de l'aldéhyde crotonique) en acide lévulique, par ébullition avec de l'acide chlorhydrique dilué, donc:

$$CH_3.CH:CH.CHOH.COOH \rightarrow CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH.$$

Il a été prouvé que lors de la première transformation une lactone non saturée

$$C_6H_5.\underset{\underset{O}{|}}{C}:CH.\underset{\underset{CO}{|}}{CH_2}$$

prend naissance intermédiairement. Il en sera donc ainsi dans le cas de la formation de l'acide lévulique.

Une seconde transformation intéressante de l'acide phényloxycrotonique a été réalisée par M.M. Fittig et Petkow pas l'action des alcalis; on voit se former quantitativement l'acide benzylpyruvique:

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.COOH.$$

Vu ces intéressants résultats il était à propos d'examiner de plus près l'échantillon du sel de zinc, obtenu en 1885 par M. Lobry de Bruyn, dont l'acide avait été préparé au moyen d'acide chlorhydrique. Il se pourrait que cet acide constituât le monoaldéhyde de l'acide succinique $HCO.CH_2.CH_2.COOH$. J'ai constaté pourtant qu'il n'en était pas ainsi [1]), et que le sel de zinc était bien réellement un dérivé de l'acide vinylglycolique.

---

[1]) A l'oxydation il ne donne pas de l'acide succinique, mais de l'acide oxalique: voir W. H. Perkin Jr. et Spranklin. J. Soc. 75, 17 (1899).

Digitized by Google

J'ai déterminé aussi la constante de dissociation; ceci présentait un intérêt spécial, l'acide vinylglycolique étant le premier terme des oxyacides non saturés normaux. J'ai opéré avec l'acide libre et avec son sel de sodium et appliqué la méthode courante de Kohlrausch-Ostwald; les appareils étaient ceux employés journellement dans le laboratoire de M. le prof. Roozeboom. La solution de l'acide était préparée en partant de l'acide distillé, la teneur étant fixée par titrage avec de la soude, préparée à l'aide de sodium métallique et de l'eau, dite électrolytique. Les corrections ordinaires ont été mises en ligne de compte.

Les tableaux suivants contiennent les résultats des mesures, calculées d'après Ostwald. [1])

V.	μ acide libre	μ sel de Na μ_∞ [2])	K (= 100 k)
16	30.9	68	0,050
32	42.	71.4 + 287.8 = 359.2	48
64	58.2	74.5 + 285.8 = 360.3	49
128	77.1	76.9 + 283.8 = 360.7	45
256	102.7	79.1 + 281.8 = 360.9	44
512	136.	81.3 + 279.8 = 361.1	45
1024	169.2	83.7 + 277.8 = 361.5	44
		moy. 360.6	moy. 0.046

Pour vérifier l'exactitude de mes mesures, j'ai construit, d'après les indications de M. Kohlrausch, et en employant sa notation et ses unités, les deux courbes appartenant au sel et à l'acide. Pour éviter l'inconvénient, résultant du fait que les extrêmes des nombres mesurés pour 1000 $\varkappa$ et des valeurs des concentrations s'écartent notablement, M. Kohlrausch se sert des racines carrées. Il me paraît pourtant

[1]) Pour plus de particularités voir ma thèse p. 30—36.

[2]) Les valeurs pour μ_∞ ont été calculées en soustrayant des nombres μ du sel de sodium les vitesses de transposition des ions de sodium, et en additionnant les valeurs correspondantes des ions d'hydrogène.

Digitized by Google

beaucoup plus à propos d'employer les logarithmes de ces nombres, les écarts entre les valeurs extrêmes étant ainsi moins notables encore; on voit que la courbe pour le sel de sodium est rectiligne, et que celle pour l'acide libre l'est à peu près. Voici la liste des valeurs des 1000 $\varkappa$, calculées d'après KOHLRAUSCH.

Dilution 1000 φ	Logar.	1000 $\varkappa$. sel de Na	acide libre
16	1.204	4.538	2.06
32	1.505	2.387	1.40
64	1.806	1.247	0,950
128	2.107	0,6423	0,644
256	2.408	0,3305	0,430
512	2.709	0,1698	0,284
1024	3.010	0,0875	0,1753

Les nombres obtenus sont suffisamment concordants, surtout quand on met en ligne de compte, d'abord que la préparation de l'acide chimiquement pur présente de grandes difficultés, ensuite que les solutions de l'acide, en contact avec les électrodes platinées, font voir un changement (diminution) de la conductibilité. Ceci est dû probablement, comme dans le cas de l'acide formique, à une lente oxydation sous l'influence du noir de platine. Pour cette raison j'ai opéré aussi vite que possible.

En comparant l'acide vinylglycolique à d'autres acides organiques monobasiques (formés des trois éléments C, H et O), on peut constater qu'il appartient aux acides organiques forts [1]). Ceci est dû à trois causes: 1° à la présence d'un groupe hydroxyle, 2° à la position α de ce groupe, 3° à la présence d'une liaison double. Voici les K pour quelques acides plus faibles: ac. glycolique 0,0152, ac. lactique 0.0138, ac. β.oxypropionique 0.0031, ac. α-oxy-

[1]) Voir les expériences comparatives avec le papier de congo, ce Rec. 18, 299.

Digitized by Google

isobutyrique 0.0106; de plus forts que lui sont p.e. ac. glyoxalique 0.47, ac. tétrolique 0.246, ac. phénylglycolique 0.076. [1])

---

a. Sels de l'acide vinylglycolique.

Outre les sels décrits déjà par M. Lobry de Bruijn (ceux de Zn, de Cu, de K), j'ai préparé encore les sels de Ba, de Li, de H_4Az et de Hg. Le sel d'argent, qu'on peut obtenir un moment à l'état blanc en ajoutant du nitrate d'argent à la solution du sel de barium, se noircit très facilement.

Le sel de barium forme de petits cristaux exempts d'eau; on peut très bien le recristalliser d'un alcool de 50%.

0.2306 gr. ont donné 0.2333 gr. CO_2 et 0.0581 gr. H_2O.
0.4685 „ „ „ 0 2709 gr. de $BaCO_3$.
Trouvé: C. 27.6, H. 2.8, Ba. 40.25.
Calc. p. $(C_4H_5O_3)_2Ba$: C. 28.3, H. 2.95, Ba. 40.48.

Le sel de lithium forme, comme le sel de zinc, de grands cristaux bien formés.

Le sel d'ammonium cristallise également; on l'obtient en neutralisant une solution de l'amide, qu'on a fait bouillir avec de l'acide sulfurique de 10%, par un excès de carbonate de barium, et en évaporant la solution. Les trois sels nommés sont assez facilement solubles dans l'eau.

Le sel de mercure peut être précipité sous forme d'une poudre blanche; à l'échauffement du mercure se sépare.

---

b. Acide $\gamma.\beta.\alpha.$dibromoxybutyrique (ou dibromobutanolique 1.2.3. on 4.3.2.).

L'acide vinylglycolique se combine facilement, comme il a été constaté déjà par M. Lobry de Bruyn dans une

---

[1]) L'on voit que le groupe phényle exerce une influence plus négative que le groupe vinyle.

Digitized by Google

expérience provisoire, à deux atomes de brome avec formation de $CH_2Br.CHBr.CHOH.COOH$. On dissout l'acide dans du chloroforme sec et l'on ajoute à la solution, refroidie par de l'eau, goutte à goutte la quantité théorique de brome, également dissout dans du chloroforme. La décoloration, qui d'abord va promptement, se ralentit de plus en plus, de sorte que la réaction n'est finie qu'après quelques heures. Si l'on évapore maintenant le chloroforme, tout en évitant une température trop élevée, on retient une croûte cristalline, dans laquelle se trouve une huile d'une odeur non désagréable. On peut recristalliser la masse cristalline dans du tétrachlorure de carbone, qui pourtant n'en dissout que très peu; des quantités plus notables peuvent être recristallisées dans l'eau, qui ne dissout que très peu le produit huileux; l'eau chaude abandonne au refroidissement de grandes aiguilles bien formées et incolores.

Le point de fusion est de 121° à 121.5°. [1])

L'acide est un acide assez fort; la solution très diluée, exempte de HBr, bleuit vivement le papier de Congo. A l'échauffement de la solution aqueuse, l'acide bromhydrique prend naissance.

Au titrage 0.5467 gr. demandaient 21.29 c.m.c. d'une lessive à 0.0981 n., ce qui correspond à un poids moléculaire de 261; calculé 262. La solution obtenue ainsi fut traitée par de l'amalgame de sodium de 4%; à la fin de l'opération elle fut chauffée au bain-marie. Après refroidissement elle fut acidulée par de l'acide sulfurique et le HBr formé fut précipité par du nitrate d'argent.

0.5467 gr. ont donné ainsi 0.7822 gr. $AgBr = 60.9\,\%$ Br.
Calculé pour $C_4H_6O_3Br_2$: 61.06 % „

Le liquide filtré du AgBr fut épuisé longtemps par de l'éther; celui-ci, séché et évaporé, abandonnait un résidu

---

[1]) Le p. d. fus. de 80°, donné du reste sous réserve par L. d. B., est par conséquent trop bas; la petite quantité qu'il avait préparée dans un essai provisoire contenait évidemment le produit huileux.

Digitized by Google

Dans mes expériences sur la transformation de l'acide vinylglycolique l'amide m'a servi de point de départ.

VI. *Action des acides.*

Les expériences dont la description va suivre font voir d'une part, que l'acide vinylglycolique est de beaucoup plus résistant à l'action transformatrice des acides minéraux que les acides étudiés par M. Fittig et ses collaborateurs, d'autre part que la transformation qui prend lieu à un degré peu notable ne fait pas naître un acide γ-cétonique, mais au contraire un acide α-cétonique.

Quant au premier point il faut rappeler que les acides de M. Fittig subissent une transformation à peu près complète après une ébullition de quelques heures avec un acide chlorhydrique peu concentré [2]).

Voici les particularités de quelques expériences, dans lesquelles j'ai fait emploi de la propriété du nouvel acide pour donner une combinaison insoluble avec de la phénylhydrazine et un sel de barium très peu soluble.

I. — 10 gr. de l'amide, bouillis à réfrigérant ascendant avec 50 c. m. c. d'un acide chlorhydrique d'env. 22 %, ne donnaient une faible réaction qu'après une ébullition de 1 ½ h.; après 7 h. la réaction était plus forte. En épuisant d'abord, dans un appareil à extraction, la solution neutralisée (pour enlever un peu d'amide), puis la solution acidulée, je neutralisai le résidu de l'extrait éthéré par du carbonate de barium. La solution aqueuse, chaude, filtrée, abandonnait au refroidissement 0.4 gr. d'un nouveau sel de barium; le liquide-mère contenait presque exclusivement le sel de barium de l'acide vinylglycolique non transformé, qui fut obtenu à l'état pur et identifié comme tel.

---

[1]) Ann. **299**, 7, 23, 42.

Digitized by Google

II. — 15 gr. de l'acide ont été bouillis pendant env. 45 h. avec 150 c. m. c. d'un acide chlorhydrique de 15 %; traités de la façon décrite ils ont donné 1.3 gr. du nouveau sel de barium; outre celui-ci j'ai pu préparer encore une certaine quantité du sel de barium de l'acide vinylglycolique.

III. — 5 gr. de l'amide, chauffés en tube scellé à 130° avec 25 c.m.c. d'acide chlorhydrique de 25 %, ne donnaient que de petites quantités de l'acide cétonique nouveau.

Le sel de barium de cet acide fut recristallisé dans l'eau chaude et analysé.

0.3072 gr. ont perdu à 100° 0.0361 gr. d'eau et donnèrent 0.1570 gr. $BaCO_3$.

0.2346 gr. du sel sec ont donné 0.2357 gr. CO_2 et 0.0633 gr. H_2O.

Trouvé: C 27.4; H 3.1 ; Ba 40.15; H_2O 11.70.

Calc. p. $(C_4H_5O_3)_2Ba$: „ 28.3; „ 2.95; „ 40.4 ; et pour 2 ½ mol. H_2O 11.75%

La phénylhydrazone est facilement obtenue par addition, à la solution du sel de barium, d'un excès d'une solution de phénylhydrazine dans de l'acide acétique; recristallisée dans le benzène ou dans l'alcool, on l'obtient sous forme d'aiguilles ou de prismes incolores, fondant à 142°—142°.5.

0.1381 gr. ont donné 0.3154 gr. CO_2 et 0.0754 gr. H_2O.

0.2520 „ „ „ 32.8 c. m. c. d'Az (766 m. m. à 25°).

Trouvé: C 62.3; H 6.2; Az 14.65.

Calc. p. $C_{10}H_{12}O_2Az_2$: „ 62.5; „ 6.2; „ 14.6.

Il a été établi en poursuivant cette étude (voir le chapitre suivant) que le nouvel acide $C_4H_6O_3$ est l'acide propionylformique (butanonique 2) $CH_3 . CH_2 . CO . COOH$, qui prend également naissance sous l'influence transformatrice des alcalis.

Il résulte par conséquent des expériences décrites, d'abord que l'acide vinylglycolique est de beaucoup plus stable par rapport aux acides minéraux que les deux acides étudiés par M. Fittig et ses collaborateurs, puis que l'isomère qui se forme n'est pas un acide γ-cétonique mais un acide α-cétonique.

Digitized by Google

VII. *Action des alcalis.*

Lors de mes expériences sur la transformation de l'amide en acide j'ai appliqué également les alcalis et quelques oxydes (ZnO et MgO). Après plusieurs essais j'ai constaté que l'acide vinylglycolique est obtenu à peu près quantitativement en dissolvant l'amide dans un excès de soude de 30 %. La dissolution est accompagnée d'un refroidissement; après quelque temps, surtout en chauffant, il se manifeste une réaction sous dégagement d'ammoniaque; celle-ci est finie, si l'on échauffe jusqu'à l'ébullition. La transformation en acide vinylglycolique est complète et des quantités perceptibles d'un autre acide ne se sont pas formées.

Il n'en est plus ainsi si l'on fait bouillir pendant un certain temps. Dans ce cas l'acide propionylformique, rencontré également, comme il a été remarqué, lors de l'action des acides, prend naissance; sa quantité n'est pourtant que peu notable. J'ai fait un grand nombre d'expériences, en variant la nature, la quantité et la concentration de la base et le temps de chauffage. Il n'est pas nécessaire d'en donner ici les détails; il suffira de décrire la methode qui m'a donné le rendement le plus favorable de 12 à 16 % en sel de baryte pur.

10 gr. de l'amide, dissous dans 150 c. m. c. d'une soude caustique normale ($1\frac{1}{2}$ mol.), sont bouillis pendant une heure; après le refroidissement la solution acidulée est épuisée par de l'éther dans un appareil à extraction. Après évaporation de l'éther on ajoute prudemment au résidu 10 gr. de carbonate de baryte, mélangés d'un peu d'eau. La solution chaude est filtrée ensuite et le résidu du filtre lavé quelques fois par de l'eau bouillante. En abandonnant la solution (concentrée dans le vide s'il y a lieu) à elle-même, on voit se déposer lentement des cristaux qui sont essorés à la trompe et lavés à quelques reprises avec de l'eau.

Il est à remarquer, qu'il faut éviter une ébullition un peu longue de la solution du sel de baryte, car dans ce

Digitized by Google

cas l'acide se transforme peu à peu en un produit de condensation qui ne réagit plus avec de la phénylhydrazine et dont je parlerai encore. Cette transformation explique en partie le rendement peu notable en acide cétonique [1]).

Le sel de barium a la même aspect et les mêmes propriétés que celui qui est obtenu lors de l'action transformatrice des acides minéraux. Il est soluble dans deux fois son poids d'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide; l'analyse élémentaire a donné des résultats conformes à ceux qui sont indiqués page 232:

0.3504 gr. ont perdu à 100° 0.0395 gr. d'eau et donnèrent 0,1570 gr. $BaCO_3$.
0.2768 gr. du sel sec ont donné 0.2887 gr. CO_2 et 0.0770 gr. H_2O.
Trouvé: C 28.4, H 3.1, Ba 40.26, H_2O 11.28.
Calc. p. $(C_4H_5O_3)_2$ Ba: C 28.3, H 2.95, Ba. 40.4, et pour $2^1/_2$ mol. H_2O: 11.75 %.

La phénylhydrazone obtenue a le même p. d. fus. de 142°—142°.5.

Le sel d'argent peut être préparé facilement en précipitant une solution chaude du sel de barium par du nitrate d'argent. Par recristallisation dans l'eau chaude on peut le débarrasser d'un peu d'argent métallique, qui s'est formé, surtout quand on s'est servi d'un sel de barium non encore totalement purifié. J'en ai préparé une quantité un peu plus notable, parce que je m'en suis servi pour obtenir l'éther et l'acide purs.

Le sel d'argent est exempt d'eau; en voici l'analyse:

0.2858 gr. ont donné 0.2397 gr. CO_2, 0,0622 gr. H_2O et 0,1465 gr. Ag.
Trouvé: C 22.9, H 2.42, Ag. 51.3 %.
Calc. p. $C_4H_5O_3$ Ag: C 23.07, H. 2.43, Ag. 51.4 %.

L'éther éthylique est obtenu facilement en abandonnant à lui-même pendant un jour un mélange de quantités équimoléculaires du sel d'argent pulvérisé et d'iodure d'éthyle. Un liquide à odeur éthérée agréable et du AgJ

---

[1]) Il est à propos de remarquer ici, que je n'ai pas retrouvé d'acide vinylglycolique non transformé.

Digitized by Google

prennent naissance; le premier, distillé à une pression de 16 m.m., passe à 66°—67°.

L'éther, peu soluble dans de l'eau, ne réagit pas avec du chlorure ferrique; mélangé avec de la phénylhydrazine il s'échauffe jusqu'à ébullition avec formation d'eau; en ajoutant de l'alcool on voit se former un corps cristallin jaune qui, recristallisé dans du benzène, fond à 191°—192° [1]).

L'acide libre a été préparé également en partant du sel d'argent, en ajoutant ce sel sec à la quantité équimoléculaire d'un acide chlorhydrique normal. Après douze heures de repos le sel s'est transformé totalement; la solution aqueuse est épuisée à plusieurs reprises à la température ordinaire avec de l'éther [2]); celui-ci, séché par du sulfate de soude anhydre, est évaporé dans un petit ballon à fractionner et le résidu distillé dans le vide. Le point d'ébullition devient bientôt constant à 85° et 21 m.m. (74° à 15 m.m.), et l'acide qui passe se solidifie sous forme de petites plaques, très solubles dans l'eau et très hygroscopiques. Le p. d. f., que j'ai trouvé à 31°.5—32°, sera probablement un peu plus élevé à cause de l'hygroscopicité. L'alcool le dissout aisément; il n'est pourtant que peu soluble dans l'éther et les dissolvants organiques ordinaires.

0,1432 gr. ont donné 0,2482 gr. CO_2 et 0,0756 gr. H_2O.
Trouvé: C 47.2, H 5.9
Calc. p. $C_4H_6O_3$: C 47.06, H 5.9.

La solution aqueuse même très diluée de l'acide (comme celle des sels) donne encore un précipité de l'hydrazone par addition de l'acétate de phénylhydrazine (p.d.f. 142°—142°.5, voir p. 232). L'hydrazone formée est encore un acide; 0.4448 gr., dissous dans de l'alcool dilué, et titrés avec de la soude (phénolphtaléine comme indicateur) ont été neutra-

---

[1]) Il est possible qu'un stéréoisomère à p.d.f. plus bas se soit formé simultanément.

[2]) Une extraction continue qui demande un échauffement au bain-marie doit être évitée ici (voir p. 239.).

Digitized by Google

lisés par 23.32 c. m. c. (à 0.0877 normal); calculé 23.30 c. m. c.

Mélangée à une solution concentrée d'une mol. de chlorure d'hydroxylamine la solution concentrée de l'acide distillé se trouble promptement; chauffé et refroidi le tout se prend en une masse cristalline qui, recristallisée dans l'eau, forme de beaux cristaux incolores, fondants à 154° tout en s'évaporant totalement. L'analyse répond à la formule $C_2H_5CAzOH . COOH$.

0.1845 gr. ont donné 0.2790 gr. CO_2 et 0.1002 gr. H_2O.
Trouvé: C 41.1, H 6.05.
Calc. p. $C_4H_7O_3Az$: C 41.0, H 6.0.

---

a. Constitution de l'acide formé sous l'influence des acides forts et des alcalis.

J'ai remarqué déjà à l'occasion, que l'acide vinylglycolique, par l'action transformatrice des acides et des alcalis forts, donne entre autres un même acide qui, d'après ses réactions, contient un groupe carbonyle. En mettant en ligne de compte les résultats des expériences de M.M. Fittig et Schaak, on serait tenté de conclure par analogue, que sous l'influence des acides forts le monoaldéhyde de l'acide succinique $OHC . CH_2 . CH_2 . COOH$ ait dû prendre naissance. Au moment où je faisais mes premières observations sur la transformation sus-dite, cet acide était encore inconnu, de sorte qu'il fallait tenir compte de la présence de ce corps. J'ai par conséquent essayé à plusieurs reprises de transformer mon acide en acide succinique; cependant je n'en ai pu constater traces; l'acide était assez résistant contre de l'acide nitrique faible, et l'acide fort l'oxydait totalement en acide oxalique. Quelque temps après W. H. Perkin Jr. et Sprankling annoncèrent [1]), qu'ils avaient réussi à préparer le monoaldéhyde encore impur de l'acide succinique (en faisant réagir le bromacétal et le sodiummalonate d'éthyle).

---

[1]) J. Chem. Soc. 75, 16.

Digitized by Google

Cette substance est oxydée facilement en acide succinique, tout aussi bien par l'oxygène de l'air, que par l'acide nitrique; il est donc évident que mon acide ne contenait pas le groupe carbonyle à la place γ.

La position β du groupe CO était pourtant également exclue; il n'est pas nécessaire de donner les arguments qui prouvent, que mon acide ne saurait être l'acide acétylacétique libre.

La seule formule qui par conséquent reste est celle de l'acide propionylformique (butanonique 2.1, α-cétobutanique [1]), $CH_3CH_2CO.COOH$. Cependant les propriétés de cet acide et de quelques-uns de ses dérivés, connus déjà depuis longtemps [2]), ne sont pas toutes d'accord avec les observations que j'ai faites.

Ceci ressort clairement en examinant la liste suivante.

	Claisen et Moritz [3]).	Wislicenus et Arnold [4]).	Aristow et Demjanow [5])	Van der Sleen.
p. d'éb. de l'acide	74°-78° (25 m.m.)	78°-81° (23 m.m.)		85° (21 m.m.)
p. d. f. „ „	liq. à -16°	liq.		31°.5—32°
aq. du sel de Ba	4.77 %			11.28-11.70
p. d'éb. de l'éther			74°-77° (25 m.m.)	66°-67° (16 m.m.)
p. d. f. de l'hydrazone de l'acide		144°-145°		143°-144°
p. d. f. de l'hydrazone de l'éther			86°	191°

L'on voit donc que mon acide a un p. d'éb. plus élevé que celui qui a été donné par les autres auteurs, tandis qu'à

[1]) Richter dans son „Lexicon" donne le nom d'acide α-cétopropane-α-carbonique.

[2]) Claisen et Moritz, Ber. 13, 2121; Moritz. J. Ch. Soc. 39, 13; W. Wislicenus et Arnold, B. 20, 3395. Aristow et Demjanow B. 20, R. 698; Jahresb. 1887, 1572. L'original du dernier mémoire étant en langue russe, ne m'est pas accessible.

[3]) Acide préparé du chlorure de propionyle et du cyanure d'argent.

[4]) Acide préparé de l'acide méthyloxalo-acétique : $HOOC.CO.\overset{CH_3}{\dot{C}}H.COOH$.

[5]) Acide préparé par oxydation de l'acide α-oxybutyrique.

Digitized by Google

la température ordinaire il est solide, l'acide décrit par M.M. Cl. et M. et celui de M.M. W. et A. étant liquide. La teneur en eau de cristallisation de mon sel de barium diffère notablement de celle donnée par M.M. Cl. et M.; il en est encore ainsi des p. d. f. de l'hydrazone de l'éther, car celui donné par M.M. A. et D. est d'env. 100° plus bas que celui que j'ai trouvé. Les p. d. f. de l'hydrazone de l'acide libre sont identiques; on peut également considérer comme identiques les p. d'éb. des éthers.

Quoiqu'il existe donc, comme on voit, des divergences assez notables, surtout entre les observations de M.M. Claisen et Moritz et les miennes, je suis porté à accepter que l'acide, tel que je l'ai préparé, est bien réellement l'acide propionylformique pur. Il est assez certain, que l'acide de MM. Cl. et M. contenait encore de l'acide propionique; les points d'ébullition le rendent déjà assez probable:

p. d'éb. de l'acid. propionique à 25 m.m. 57° à 58°;

p. d'éb. de l'acid. propionylformique de Cl. et M. à 25 m.m. 74°—78°;

p. d'éb. de mon acide solide (21 m.m.) 85°.

J'ai encore répété les expériences M.M. Claisen et Moritz et j'ai tâché de transformer en nitrile 80 gr. de chlorure de propionyle pur, tout en opérant exactement d'après les indications données par M. Moritz[1]) qui, en opérant avec des quantités plus notables que moi, a eu entre les mains le nitrile pur. Le rendement n'est pourtant pas grand. Je n'ai obtenu qu'une quantité très petite (8 gr.) d'une fraction qui devait contenir le nitrile, bouillant entre 95° et 115°; la majeure partie était transformée en dinitrile, p. d'éb. 220° à 223° [2]). Je n'ai pas réussi à obtenir de ces 8 gr. l'acide propionylformique pur; ce résultat négatif est dû évidemment à la

---

[1]) Thèse p. 14 (Goettingue, 1881).

[2]) Lobry de Bruyn. Ce Rec. 3, 387.

Digitized by Google

trop petite quantité de chlorure de propionyle avec laquelle j'ai opéré [1]).

Une preuve également décisive, que l'acide est bien réellement le corps $CH_3 . CH_2 . CO . COOH$, est donnée par le résultat de la réduction; car, traité par de l'amalgame de sodium, tout en opérant à la fin à la température du bain-marie bouillant, l'acide est transformé en acide α-oxybutyrique cristallisé, fondant à 42°, le même qui fut obtenu en partant de l'acide bibromé (p. 229).

---

b. Acide polymère (acide dipropionylformique?).

En décrivant la méthode, selon laquelle il faut opérer pour préparer l'acide propionylformique, j'ai insisté sur le point (p. 235), qu'il ne faut pas se servir d'un appareil à extraction continue, qui demande un échauffement de longue durée de la solution éthérée. C'est ainsi qu'en épuisant de la façon indiquée la solution acidulée du sel de barium pendant un jour j'obtins, après évaporation de l'éther, un liquide qui, mis dans un exsiccateur vide, s'était solidifié le jour suivant. La substance était soluble dans le benzène; recristallisée dans ce dissolvant elle donnait des aiguilles incolores fondant à 108°—110°, sous perte d'acide carbonique. Elle n'était pas hygroscopique, et ne réagissait pas avec de la phénylhydrazine. Il s'agirait donc d'un corps tout à fait différent de l'acide propionylformique; il s'en est formé évidemment par le chauffage prolongé, peut-être sous l'influence simultanée de l'acide chlorhydrique en excès [2]).

---

[1]) Brunner. Mon. 13, 834; 14, 120; 15, 747. Bouveault. Bull. 9, 576.

[2]) Si l'étude de ce corps sera poursuivie, il faut tenir compte des observations de M. De Jong (Rec. 20, 81, 365; Ann. 319, 121) et de M. L. Wolff (Ann. 305, 159; 317, 1) sur la transformation de l'acide pyruvique.

Digitized by Google

Sa composition est pourtant celle de l'acide propionylformique.

0,2095 gr. ont donné 0,3594 gr. CO_2 et 0,1134 gr. H_2O.
Trouvé: C 46.9, H 6.1
Calc. p. $(C_4H_6O_3)_n$: C 47.6 H 5.9.

L'équivalent est le même que celui de l'acide propionylformique; j'ai trouvé 103 au lieu de 101. Il faut donc qu'au cas où $n = 2$ l'acide soit bibasique. L'acide est assez faible; on peut le titrer pourtant avec de la phénolphtaléine, non pas avec du méthylorangé comme indicateur.

Je regrette que la très petite quantité de ce corps que j'ai pu préparer m'ait empêché de continuer son étude et de déterminer son poids moléculaire Quant à sa constitution il est clair, que les deux groupes carbonyle ont disparu; on peut faire plusieurs hypothèses quant à sa formule; la possibilité n'est pas exclue qu'il s'agirait ici d'un acide dioxy-hexahydro-téréphtalique, inconnu jusqu'ici [1]).

---

c. Produits de condensation.

J'ai appelé l'attention sur le fait, que le rendement en sel de barium peu soluble de l'acide propionylformique, lors de la transformation de l'acide vinylglycolique sous l'influence des alcalis, n'est pas très grand. Le liquide-mère contenant des sels barytiques, évaporé lentement avec ou sans addition d'alcool, ne donne que des masses amorphes sirupeuses. Abandonnées à elles-mêmes, leur réaction, qui d'abord est légèrement acide, devient faiblement basique, et elles se troublent par formation de carbonate de barium. Dans

---

[1]) M. Brunner (Mon. 14, 120) a obtenu par transformation du dipropionylcyanure l'acide éthyltartronique. Celui-ci, quoique fondant à 115° sous perte d'acide carbonique, ne peut pas être identique à mon acide, sa composition $C_5H_8O_5$ demandant C 40.54, H 5.41. Sur la constitution des di-acylcyanures voir Brunner, Mon. 15, 770.

Digitized by Google

une certaine portion, mise à part pendant plusieurs mois, il s'était formé également un sel de barium, presque insoluble dans l'eau chaude et insoluble dans l'acide acétique (produit A).

Dans le but de tâcher d'obtenir des produits cristallisés des sels barytiques amorphes, j'avais également épuisé la solution acidulée par de l'éther dans un appareil à extraction. Le résidu acide obtenu d'abord était également sirupeux; cependant, après plusieurs mois, tout en opérant avec plusieurs portions, l'une d'entre elles, fraîchement préparée, mise dans un exsiccateur vide, se solidifia spontanément. L'acide, une fois cristallisé, me servit pour la préparation du sel de barium cristallisé, et au moyen de celui-ci je réussis à faire cristalliser une grande partie des sels barytiques amorphes. Il faut prendre soin pourtant de ne jamais faire évaporer les solutions à une température élevée, p. e. au bain-marie; j'ai toujours concentré les liquides dans le vide. Aussi est-il recommandable de ne pas attendre trop longtemps avec la préparation du sel de barium cristallisé. De cette façon un second produit (B) fut obtenu; sa quantité, quoique encore insuffisante pour une étude complète, était plus notable que celle du produit A, dont je n'ai eu entre les mains que 4 gr. tout au plus.

1. Produit A. Le sel de barium, à cause de son insolubilité même dans l'eau bouillante, n'a pu être recristallisé; ont peut le laver pourtant par de l'acide acétique dilué et chaud, et le débarrasser ainsi du carbonate de barium. Il fut ensuite lavé à l'eau chaude, bien séché et analysé.

0,3176 gr. ont donné	0,1740 gr. $BaCO_3$.					
0,2295 „ „ „	0,2280 „ CO_2 et	0,0703 gr. H_2O.				
0,2050 „ „ „	0,2026 „ „ „	0,0644 „ „				
Trouvé:	C 27.0,	27.0	H 3.45,	3.50	Ba 38.7.	
Calc. p. $C_8H_{12}O_7$ Ba:	C 26.87,		H 3.36		Ba 38.37.	

D'après le résultat de l'analyse il faut donc considérer le sel de barium comme un dérivé d'un acide $C_8H_{14}O_7$,

Digitized by Google

qu'on peut regarder comme formé de 2 $C_4H_6O_3 + H_2O$. Dans le but de donner une preuve de plus pour cette composition, j'ai tâché de préparer l'acide libre en extrayant la solution acidulée du sel (qui se dissout dans de l'acide chlorhydrique dilué) par de l'éther. Le résidu huileux, mis dans le vide dans un exsiccateur, se prenait après quelque temps en une masse cristalline. Or, en examinant ces cristaux, j'ai été surpris par le fait, qu'ils étaient identiques à l'acide préparé du sel de barium bien soluble du produit B, fondant à 142°. Comme celui-ci a la composition $C_8H_{10}O_5$, il faut que l'acide du sel de barium insoluble ait perdu 2 mol. d'eau: $C_8H_{14}O_7 = C_8H_{10}O_5 + 2\,H_2O$. J'ai cru un moment que ces deux mol. d'eau étaient présentes dans le sel de barium insoluble sous forme d'eau de cristallisation. Cependant il est à remarquer d'une part, que le sel de barium insoluble séché, même à une temperature de 105°, ne les perd pas; d'autre part que l'acide préparé du sel insoluble, transformé de nouveau en sel de barium, donne le sel soluble, dérivé de l'acide $C_8H_{10}O_5$ du produit B.

Il faut donc admettre, qu'il s'agit ici bien réellement de deux acides différents, dont le premier à l'état libre se transforme aisément dans le second sous perte de 2 mol. d'eau. On peut expliquer la formation du premier acide en acceptant qu'une mol. de l'acide vinylglycolique (ou de l'acide propionylformique) s'est combinée d'abord à une mol. d'eau, et que deux mol. du corps formé ainsi ont réagi sous perte d'une mol. d'eau.

Pour élucider la constitution de l'acide du produit A il faudrait pourtant avoir à sa disposition une quantité plus notable de son sel de barium. J'ai tâché en vain d'en favoriser la formation par l'échauffement des sels amorphes du liquide-mère de la préparation du propionylformiate de barium; le trouble qui prit naissance était dû à la formation de $BaCO_3$. Il paraît donc qu'une température élevée soit nuisible à sa formation, qui demande un temps très long.

Digitized by Google

2. Produit B. J'ai parlé déjà (p. 241) de la préparation de l'acide, dont le sel de barium est présent dans le liquide-mère du propionylformiate de barium. La purification de la masse cristalline (qui était exempte d'acide propionylformique, une réaction avec de la phénylhydrazine n'ayant pas lieu) m'a occasionné beaucoup de peine; elle était colorée un peu en jaune et contenait encore des substances huileuses. Après un grand nombre de tentatives avec plusieurs dissolvants, la méthode suivante m'a donné de bons résultats. On dissout l'acide impur dans de l'acétone chaude, le seul dissolvant organique outre l'alcool qui le dissout un peu abondamment; à la solution refroidie on ajoute cinq fois le volume d'éther sec, et ensuite prudemment de l'éther de pétrole jusqu'à ce qu'un trouble devienne perceptible. Abandonnée à elle-même la solution après 24 h. a donné une petite couche huileuse jaune. On répète l'addition de l'éther de pétrole jusqu'à ce que le précipité soit devenu blanc; à ce moment on ajoute de petits fragments cristallins de l'acide; celui-ci se sépare alors lentement sous forme de grands cristaux bien formés. L'opération est de longue durée; la préparation de 10 gr. de l'acide pur a pris environ un mois.

L'acide fond à 142° sous dégagement d'acide carbonique (voir plus haut).

0.2201 gr. ont donné 0.4100 gr. CO_2 et 0.1066 gr. H_2O.
0.2048 „ „ „ 0.3846 „ „ „ 0.1008 „ „
Trouvé: C 50.8, 51.3; H 5.38, 5.47.
Calculé p. $C_8H_{10}O_5$: „ 51.6; „ 5.38.

Le poids moléculaire a été déterminé d'après la méthode Raoult-Beckmann avec de l'acétone pur comme dissolvant (élévation du point d'ébullition). La quantité du dissolvant L était égale à 16.64 (pris pour le calcul 16.44); la constante K est pour l'acétone = 17.1.

S (substance)	E (Elévat. de la temp.)	M (poids mol.)
0.2572 gr.	0°.148	180
0.5140 „	0°.280	190
1.0248 „	0°.570	186
		moy. 185

Digitized by Google

calculé d'après la formule $M = \frac{100 . S . K}{E . L}$. La formule $C_8H_{10}O_5$ demande 186. Après l'expérience l'acide fut retrouvé pur.

Le titrage de l'acide au moyen de deux indicateurs, la phénolphtaléine et le méthylorangé, a fait voir d'abord que l'acide est bibasique, ensuite (chose intéressante) que le premier des groupes hydroxyle est relativement beaucoup plus fort que le second. Il s'agit ici par conséquent d'un cas analogue à celui de l'acide phosphorique qui, par rapport au méthylorangé, est monobasique, tandis que par rapport à la phénolphtaléine il est bibasique. Il est vrai que le titrage, surtout celui au moyen du méthylorangé, n'est pas rigoureux; ceci démontre pourtant d'une part que le second groupe carboxyle de l'acide n'est pas fort, d'autre part que la différence entre les deux groupes carboxyle est évidemment moins grande que celle entre les deux fonctions acides de l'acide phosphorique.

L'acide tel quel appartient aux acides organiques forts; sa solution aqueuse diluée colore instantanément en bleu le papier au rouge-congo [1]).

Il faudrait une étude détaillée de la conductibilité électrolytique de l'acide et de la vitesse d'inversion du saccharose par un sel acide, pour pouvoir tirer une conclusion certaine quant à la relation de la force des deux groupes carboxyle, et par là peut-être quant à la position relative de ces deux groupes dans la molécule, donc sur la constitution de l'acide [2]).

J'ai trouvé au titrage pour l'équivalent:

	phél. pht.	méth. or.
avec de la soude, exempte de CO_2	98	174
avec de l'eau de baryte	96	185 [3])

Je dois à l'obligeance de M. R. van Lier, préparateur au

[1]) Rec. 18, 229.

[2]) Ostwald. Z. f. phys. Ch. 9, 553. W. A. Smith. Z. f. phys. Ch. 25, 144.

[3]) Astruc C. R. 130, 253.

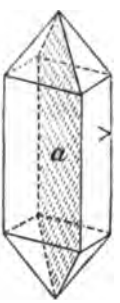
Digitized by Google

laboratoire minéralogique de l'école polytechnique de Delft, quelques données cristallographiques. Il était à regretter que l'état des facettes des cristaux prismatiques, bien formés du reste, ne permettait pas la mesure des angles.

L'indice de réfraction maximal, déterminé dans un mélange d'huile de cannelle et d'huile de faîne, a été trouvé = 1.58, l'index de réfraction minimal = 1.54.

La substance est biaxe; l'angle des axes optiques est un peu plus grand que 70°; elle est optiquement positive et monoclinique.

L'acide ne donne, ni à froid, ni à chaud, d'hydrazone avec de la phénylhydrazine; un groupe carbonyle est par conséquent absent. La solution aqueuse ou alcoolique se colore en bleu violet avec du chlorure ferrique; la couleur disparaît après quelque temps. Une solution alcaline de permanganate est décolorée également.



Angle 70° 10'
a plan
de symétrie.

Le sel de barium est le seul sel que j'ai préparé à l'état de pureté. J'ai remarqué déjà qu'il faut éviter un échauffement un peu notable, parce que la solution donne facilement lieu à la formation de carbonate de barium. Une recristallisation doit donc être faite prudemment et pour la concentration il faut appliquer un exsiccateur à vide.

Je n'ai pas observé de perte d'eau de cristallisation en chauffant les cristaux à 105°; à cette température une légère décomposition commence pourtant à se trahir par une coloration en jaune. J'ai donc analysé le sel séché dans un exsiccateur; il contenait encore évidemment une trace d'eau.

0.2187 gr. ont donné 0.0976 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé : 26.2 %. Calc. p. $(C_8H_9O_5)_2$ Ba : 27.0 % Ba.

Dans le sel de barium (qui avait été préparé au moyen de $BaCO_3$) l'acide est par conséquent monobasique. Ceci est une preuve de plus pour la faiblesse du second groupe carboxyle.

Digitized by Google

Le sel de zinc n'a pu être préparé à l'état pur; sa solution se trouble assez rapidement par la formation spontanée de carbonate de zinc.

La coloration de l'acide avec du chlorure ferrique rend assez probable qu'il contient un groupe hydroxyle. Je n'ai pas réussi pourtant à démontrer son existence; les difficultés qui se présentent ici sont dues en premier lieu à l'extrême facilité avec laquelle l'acide perd de l'acide carbonique; ensuite, comme il faut éviter également la présence d'un milieu alcalin, la méthode SCHOTTEN-BAUMANN ne saurait être employée. En opérant avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium, aucune réaction ne se manifeste à la température ordinaire; en chauffant doucement il se dégage de l'acide carbonique.

Cese xpériences, tout aussi bien que celles sur la formation d'un éther méthylique (j'ai obtenu une petite quantité d'une substance fondant à 200°—202°), ne sont que provisoires; elles sont à répéter avec une quantité de matière plus notable.

3. Perte d'acide carbonique; acide cétonique. L'extrême facilité avec laquelle l'acide perd de l'acide carbonique a été citée à plusieurs reprises. J'ai pu constater aisément qu'il s'agit ici de la perte d'une molécule de ce corps, en chauffant dans un bain d'huile une quantité pesée de l'acide dans un courant sec d'hydrogène. L'acide carbonique, qui se dégage au moment on la substance fond (142°), fut pesé dans un tube à chaux sodée.

1.230 gr. ont donné 0.3070 gr. CO_2.
Trouvé: 24.4 %, calculé pour 1 mol. CO_2: 23.7 %.

Une perte d'eau n'a pas eu lieu; la perte en poids du petit ballon correspondait à la perte d'une mol. CO_2.

Le résidu, une huile presque incolore, fut distillé à pression réduite du même ballon à fractionner qui avait servi à l'échauffement; à la température de ± 160° (à 15 m.m.)

Digitized by Google

passait un liquide huileux, un acide assez soluble dans l'eau et dans le benzène, facilement soluble dans l'éther, l'alcool et le chloroforme. En ajoutant de l'éther de pétrole à la solution dans le benzène, on voit se former lentement des cristaux éclatants.

L'acide donne facilement, ce que sa substance-mère ne fait pas, une hydrazone, si l'on fait réagir des quantités équimoléculaires d'acide et de phénylhydrazine. Le produit huileux, dissous dans du benzène, cristallise sous forme d'aiguilles blanches, fondant à 159°.

Le fait que cet acide donne une hydrazone, tandis que sa solution aqueuse diluée est colorée en bleu violet par du $FeCl_3$, rappelle une propriété de plusieurs acides cétoniques. Je veux citer ici un acide, qui est isomère avec le mien, à savoir un acide m. cétohexahydrobenzoïque, obtenu par perte de CO_2 d'un acide tétrahydro-oxytéréphtalique par Baeyer et Tulein [1]); sa formation est donc tout à fait comparable à celle de mon acide: $C_8H_{10}O_5 = C_7H_{10}O_3 + CO_2$. Cet acide réagit faiblement avec du $FeCl_3$, son hydrazone fond à 125°.

Constitution des trois acides. Les considérations que je viens de donner nous conduisent insensiblement à la question importante de la constitution des nouveaux acides, obtenus par condensation sous l'influence des alcalis de l'acide vinylglycolique (on de l'acide propionylformique formé d'abord). Je veux commencer par remarquer que les faits décrits dans les pages précédentes ne sont pas du tout suffisants pour résoudre cette question. On peut faire pourtant quelques hypothèses, non invraisemblables, qui peuvent servir de guide lors de l'étude ultérieure. Dans ma thèse [2]) j'ai discuté en détail une conception que je donnerai ici

---

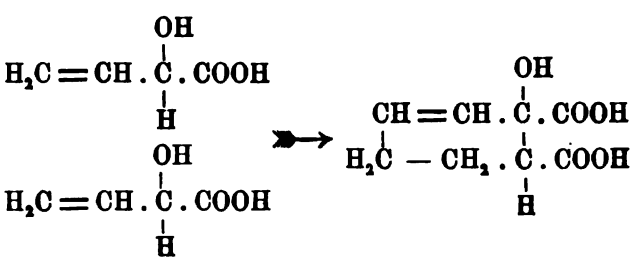
[1]) B. 22, 2180.
[2]) p. 78—95.

Digitized by Google

en quelques lignes; je crois à propos de passer ici sous silence ces déductions; au moment on l'étude de ces corps et de leurs transformations intéressantes sera complétée, le temps sera venu de s'en occuper avec plus de succès définitif.

Commençons par l'acide $C_8H_{10}O_5$ du produit B, celui qui a été étudié le plus complètement. Parmi les corps de cette composition (17 d'après le Lexicon de M. Richter) il y en a un qui présente plusieurs points d'analogie avec mon acide, c'est l'acide tétrahydro-oxytéréphtalique de M.M. Baeyer et Tallein, obtenu par réduction de l'acide oxytéréphtalique et nommé déjà ci-dessus. Il perd facilement une mol. de CO_2 et se transforme ainsi en un acide cétonique; le chlorure ferrique donne une coloration bleu violet et le permanganate est décoloré.

Or il n'est pas du tout invraisemblable que deux mol. de l'acide vinylglycolique se sont condensées d'une telle manière, que (avec ou sans la transposition d'une liaison non-saturée) un noyau de benzène hydrogéné s'est formé, p.e.



Celui-ci, en perdant une mol. de CO_2, pourrait donner, au cas où la liaison non-saturée s'est approchée du groupe carboxyle, un acide o. cétohexahydrobenzoïque. Il n'est pas du tout impossible que mon acide cétonique soit identique à celui qui a été obtenu par M. Dieckmann en partant de l'acide adipique en fermant la chaîne [1]), et par MM. Einhorn et Meyenberg [2]) en partant de l'acide anthranilique

[1]) B. 27, 103, 2475.
[2]) B. 27, 2474.

Digitized by Google

hydrogéné. Les faits acquis jusqu'ici ne sont pourtant pas suffisants pour résoudre ce point.

Je n'insisterai donc plus sur ces questions; seulement il faut remarquer encore que l'acide du produit A, qui donne un sel de barium insoluble dans l'eau et qui a la composition $C_8H_{14}O_7$, peut être considéré comme formé par condensation de deux acides $C_4H_8O_4$, dérivés de l'acide vinylglycolique $C_4H_6O_3$ par addition d'une mol. d'eau, p. e. comme suit:

$$CH_2:CH.CHOH.COOH + H_2O = CH_2OH.CH_2.CHOH.COOH.$$
$$2\,CH_2OH.CH_2.CHOH.COOH = HOOC.CHOH.CH_2.CH_2.CHOH.CH_2.CHOH.COOH + H_2O.$$

Cet acide $C_8H_{14}O_7$ mis en liberté se transforme spontanément, comme il a été observé, dans l'acide $C_8H_{10}O_5$ du produit A. Il est clair qu'une telle substance, en perdant deux mol. d'eau, peut se transformer en un corps à chaîne fermée.

VIII. *Abrégé des résultats.*

En comparant les résultats obtenus par M. Fittig en collaboration avec M.M. Schaak, Ginsberg et Petkow avec les miens, on peut constater que, par rapport aux acides minéraux, l'acide vinylglycolique se comporte d'une autre manière que les acides phényloxycrotonique ($C_6H_5.CH:CH.CHOH.COOH$) et α-oxypenténique ($CH_3.CH:CH.CHOH.COOH$ [1]).

Car ces deux acides donnent des acides γ-cétoniques, à savoir les acides benzoyl- et acétylpropionique (lévulique)

---

[1]) Le troisième oxy-acide non saturé étudié par M. Fittig (A. 303, 165), l'acide méthyl-allyllactique $CH_2:CH.CH_2.C(CH_3)OH.COOH$, n'est pas tout à fait comparable aux autres, deux atomes de carbone étant placés entre la liaison double et le groupe OH. Il est transformé en un anneau du furane hydrogéné.

Digitized by Google

$C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_2 . COOH$ et $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . COOH$, tandis que l'acide vinylglycolique se transforme en un acide α-cétonique, l'acide propionylformique: $CH_3 . CH_2 . CO . COOH$, pendant que la présence de $HCO . CH_2 . CH_2 . COOH$ n'a pas été constatée. Vu le fait que la transformation en acide propionylformique est loin d'être complète, la possibilité n'est pas exclue, que des produits de polymérisation ou de condensation de ce monoaldéhyde de l'acide succinique soient formés également.

Quant à l'action des alcalis, il existe, jusqu'à un certain degré, une analogie entre les acides phényloxycrotonique et vinylglycolique (l'acide α-oxypenténique n'a pas été examiné sous ce rapport). Tous les deux sont transformés en acides α-cétoniques, à savoir en acides benzylpyruvique $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO . COOH$ et propionylformique (ou méthylpyruvique) $CH_3 . CH_2 . CO . COOH$. M. Fittig a lié cette transformation à un phénomène, dont ses propres travaux classiques sur les acides non saturés donnent plusieurs exemples, à savoir la tendance d'une liaison double de s'approcher, sous l'influence des alcalis, du groupe carboxyle. Le groupement $CH : COH$ formé se transforme ensuite en $CH_2 . CO$. Appliquée à l'acide vinylglycolique cette conception est illustrée par les formules suivantes:

$$CH_2 : CH . CHOH . COOH \rightsquigarrow CH_3 . CH : COH . COOH \rightsquigarrow CH_3 . CH_2 . CO . COOH.$$

Il y a pourtant une différence entre les deux acides, différence qu'il faut attribuer à la présence du groupe phényle au lieu d'hydrogène dans l'acide phényloxycrotonique. Tandis que le corps $C_6H_5 . CH : CH . CHOH . COOH$ est changé quantitativement en $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO . COOH$, la transformation de l'acide vinylglycolique en acide propionylformique n'est qu'une réaction secondaire. Le produit principal de l'action des alcalis est l'acide $C_8H_{10}O_5$, formé par condensation de deux mol., et constituant probablement un acide tétrahydro-oxyphtalique. Cette différence démontre combien sont différents les groupes $C_6H_5 . CH : CH$ et $CH_2 : CH$.

Digitized by Google

J'ai signalé également l'existence d'un acide polymère de l'acide propionylformique, d'un sel de barium (insoluble) d'un acide $C_8H_{14}O_7$ et d'un acide cétonique $C_7H_{10}O_3$. L'étude de ces corps est pourtant incomplète ou à peine commencée.

Les substances, décrites dans les pages précédentes, qui sont nouvelles, ou bien obtenues pures pour la première fois, sont les suivantes:

le nitrile $CH_2 : CH . CHOH . CAz$ et son acétate;
l'amide $CH_2 : CH . CHOH . COAzH_2$ et son dibromide;
l'éther $CH_2 : CH . CHOH . COOC_2H_5$;
l'acide $CH_2Br . CHBr . CHOH . COOH$;
l'acide $CH_3 . CH_2 . CO . COOH$;
les acides $C_8H_{10}O_5$ et $(C_4H_6O_3)_n$ ($C_8H_{14}O_7$ et $C_7H_{10}O_3$).

Labor. d. chim. organique
de l'Université.

Amsterdam, Décembre 1901.

Digitized by Google

Sur la détermination des principales impuretés de l'anthracène,

PAR M. H. BEHRENS.

A l'aide des réactifs que j'ai indiqués en 1900 (Rec. XIX, 386) il est possible de simplifier beaucoup le contrôle de la pureté de l'anthracène; en dix minutes la présence de moins de 1 % de carbazol et de phénanthrène peut être constatée.

Le carbazol est déterminé de la manière suivante. On extrait à froid par de l'éther acétique, on laisse évaporer et on reprend le résidu dans quelques gouttes du même dissolvant; après évaporation sur une verre de montre l'anthracène se trouve au centre, le carbazol aux bords. Avec une aiguille on prend un peu de cette dernière substance, qu'on mélange avec une petite goutte de nitrobenzène, dans laquelle on a déposé quelques cristaux de phénanthrènequinone. L'anthracène ne subit aucun changement, tandis que le carbazol produit des tablettes couleur de cuivre; 0.5 % de carbazol donnent instantanément une forte réaction.

Le phénanthrène est extrait de la même manière à l'aide de benzène, et est déterminé au moyen de l'α-dinitrophénanthrènequinone dans du nitrobenzène. Ici on observe le phénomène particulier de la formation de cristaux mixtes qui contiennent une grande quantité d'anthracène, ce qui est dû à la morphotropie. D'un extrait d'anthracène avec 1 % de phénanthrène on obtient pour cette raison presque exclu-

Digitized by Google

sivement des cristaux en baguettes, analogues par la couleur et la forme aux baguettes brunes du composé de phénanthrène. La forte teneur d'anthracène se trahit par le dichroïsme du brun au bleu foncé, pareil à celui des carrés du composé d'anthracène. Cette réaction ne se prête pas à la recherche d'une faible teneur d'anthracène dans du phénanthrène, qui en outre n'offre pas l'intérêt industriel de la réaction susdite.

Delft, Mars 1902

Digitized by Google

Sur le Tétranitrophénol, le Pentanitrophénol et la Pentanitrophénylnitramine [1]),

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

On sait depuis longtemps, que le phénol est transformé en tribromo- et trichlorophénol par l'action de l'eau bromée ou chlorée, tandis que par l'action de l'acide nitrique dilué il est transformé facilement en trinitrophénol (acide picrique). D'une manière toute analogue l'aniline fait naître la trichloro- et tribromo-aniline.

Les trois groupes Cl, Br ou AzO_2 occupent dans ces corps toujours les places ortho et para par rapport aux groupes OH et AzH_2, les places méta restant intactes.

Par les recherches ultérieures de M. LANGER [2]) il a été démontré, qu'en substituant dans l'aniline un des atomes d'hydrogène, occupant la place méta, par CH_3, Cl, Br ou AzO_2, ces corps sont bromés ou chlorés tout aussi facilement que l'aniline elle-même. Pour les dérivés du phénol un grand nombre d'observations ont été faites, qui ont démontré la même régularité [3]).

On n'avait pas encore étudié des cas où les deux places

---

[1]) Voir la communication dans la séance de l'Acad. des Sciences d'Amsterdam du 29 Déc. 1901.

[2]) Ber. 15, 1061, 1328.

[3]) VAUBEL. Phys. Chem. Methoden Bestimm. Org. Verb. T. II. 172.

Digitized by Google

méta étaient occupées par deux groupes nitro. Il paraissait important d'étudier comment le dinitrophénol et la dinitraniline symétriques se comporteraient vis à vis du brome, du chlore et de l'acide nitrique. Le dinitrophénol 1. 3. 5 fut d'abord étudié. Ce corps, préparé par M. LOBRY DE BRUYN il y a environ dix ans [1]), dissous dans de l'alcali caustique, fut traité par l'eau bromée. Un précipité se forma de suite; recristallisé dans de l'alcool il fond à 194°. C'est le tribromodinitrophénol, obtenu déjà par M.M. LORING JACKSON et WARREN [2]) en traitant le tribromotriinitrobenzène sym. avec du Na_2CO_3 en solution aqueuse.

Analyse:

0.1030 gr. ont donné 0.1394 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 57.5; calculé p. $C_6HO_6Az_2Br_3$: 57.—.

On voit donc que par l'action de l'eau bromée trois atomes de Br, dont l'un s'est placé entre deux groupes nitro, sont entrés facilement dans le noyau benzénique.

La dinitraniline 1. 3. 5, mise à ma disposition par M. DE KOCK, qui l'avait préparée par réduction du trinitrobenzène sym. avec du AzH_4SH [3]), fut dissoute dans de l'acide chlorhydrique. A cette solution on ajouta de l'eau bromée; la tribromodinitraniline se sépara bientôt. Recristallisé dans de l'alcool on obtient des cristaux jaunes, pt. d. f. 230°.

Analyse:

0.2036 gr. ont donné 0.2715 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 57.0; calculé p. $C_6H_2O_4Az_2Br_3$: 57.0.

Pour obtenir le dérivé chloré on fait passer un courant de chlore par une solution de la dinitraniline dans de l'acide chlorhydrique. Le dérivé trichloré se sépare bientôt sous forme de cristaux jaunes. Recristallisé dans de l'alcool il fond à 162°.

Analyse:

---

[1]) Ce Rec. **9**, 208.
[2]) Amer. Chem. Journ. **16**, 29.
[3]) Ce Rec. **20**, 111.

Digitized by Google

0.2010 gr. ont donné 0.2970 gr. d'AgCl.
Trouvé: Cl 36.5; calculé p. $C_6H_2O_4Az_2Cl_3$ 37.1 [1])

Ayant donc prouvé que les dérivés de l'aniline et du phénol, contenant deux groupes nitro en position méta, se comportent par rapport au chlore et au brome comme si ces groupes n'étaient pas présents, il s'agissait de savoir si le dinitrophénol sym. est transformé par de l'acide nitrique concentré, oui ou non.

Cependant j'ai étudié d'abord sous ce rapport le m. mononitrophénol.

Tétranitrophénol.

Il n'était pas improbable, si le groupe nitro n'avait aucune influence sur la substitution des atomes d'hydrogène placés en position ortho ou para par rapport au groupe OH, qu'on obtînt par nitration le tétranitrophénol. On savait déjà, que le m. nitrophénol est transformé par l'action du brome en tribromonitrophénol [2]). 5 gr. de m. nitrophénol furent ajoutés peu à peu à un mélange de 12 gr. d'acide nitrique (p. s. 1.52) et de 15 gr. d'acide sulfurique refroidi par de la glace. Le tout étant ajouté j'ai chauffé encore pendant 15 min. à 50° environ. Il se forma une couche huileuse qui se solidifia pendant la nuit. La croûte cristalline fut filtrée sur de la laine de verre, et séchée entre du papier buvard pour la débarrasser des acides nitrique et sulfurique. Elle fut recristallisée ensuite dans du chloroforme sec. Par

---

[1]) Dans la trichloro- et tribromodinitraniline et le tribromodinitrophénol les atomes d'halogène sont mobiles sous l'influence des groupes nitro en position ortho et para; ils sont donc facilement substitués par AzH_2 et $AzHC_6H_5$, etc. Ainsi j'ai obtenu en ajoutant de l'aniline à la solution alcoolique de ces corps des cristaux jaunes, cristallisant très facilement; je ne les ai pas examinés de plus près.

[2]) Lindner. Ber. 18, 614. Daccomo. Ber. 18, 1167.

Digitized by Google

le refroidissement des cristaux jaune clair furent obtenus, pt. d. f. 140°.

L'analyse et les propriétés de ce corps démontrent que c'est bien réellement le tétranitrophénol (2. 3. 4. 6. 1).

Analyse:

0.1376 gr. ont donné 23.3 c. c. d'Az (774 m.m. à 15°).
Trouvé: Az 20.3; calculé p. $C_6H_2O_9Az_4$ 20.5.

L'on connaît depuis quelques années un tétranitrophénol, préparé par M. Nietzki [1]). Les propriétés de ce corps sont tout autres que celles de ma substance. Le corps de M. Nietzki se décompose à 130° avec une explosion violente, mon tétranitrophénol fond à 140° en donnant un liquide jaune; en chauffant plus haut il se décompose lentement avec dégagement de bulles de gaz. Dans ce tétranitrophénol le groupe nitro en 3 se trouve sous l'influence de trois groupes nitro en positions ortho et para. Or l'on sait qu'un groupe nitro quitte plus facilement le noyau benzénique qu'un atome de chlore ou de brome [2]); ce groupe doit donc être plus mobile que le chlore dans le chlorure de picryle.

En effet, en faisant bouillir le tétranitrophénol pendant quelques heures avec de l'eau, le groupe AzO_2 en 3 est remplacé par OH, l'acide nitreux se formant simultanément. Au refroidissement on obtient la trinitrorésorcine (acide styphnique), pt. d. f. 175°.

Analyse:

0.0906 gr. ont donné 12.8 c. c. d'Az (768 m.m. à 13°).
Trouvé: Az 17.7; calculé p. $C_6H_3O_8Az_3$ 17.2.

C'est donc le groupe AzO_2 qui était déjà présent dans le m.nitrophénol qui est remplacé par OH. Pour mettre hors de doute que c'est le groupe AzO_2 en position 3 qui a été remplacé par OH, j'ai fait bouillir le chlorotrinitrophénol (3. 2. 4. 6. 1), préparé par M. Tijmstra en nitrant le m. chlorophénol, avec une solution aqueuse de Na_2CO_3. Dans

---

[1]) Bér. 30, 184.

[2]) Voir Steger. Rec. 18, 32. Lulofs. Rec. 20, 292.

Digitized by Google

ce cas c'est le chlore qui est remplacé par OH, et en acidulant on obtient la trinitrorésorcine, pt. d. f. 175°.

Analyse:

0.1958 gr. ont donné 28.6 c.c. d'Az (766 m.m. à 14°.)
Trouvé: Az 17.3; calculé p. $C_6H_3O_3Az_3$ 17.2

On sait que trois formules ont été données pour l'acide styphnique par M. Bantlin [1]), M. Henriques [2]) et M.M. Nölting et Collin [3]).

M. Von Kostanecki [4]) et M. Van Romburgh [5]) ont démontré que la formule de M.M. Nölting et Collin est la vraie; les expériences décrites ici sont aussi tout à fait concordantes à cette formule. Il est donc démontré, ce qu'avaient déjà présumé M.M. Bantlin et v. Romburgh, que la transformation du m. nitrophénol en trinitrorésorcine au moyen d'acide nitrique bouillant, expérience faite par M. Bantlin [6]), est due à la formation intermédiaire du tétranitrophénol, qui est transformé en trinitrorésorcine par l'eau qui se trouve dans l'acide nitrique. Aussi les γ (1. 2. 5), δ (1. 3. 4.) et ε (1. 2. 3.) dinitrophénols de M. Bantlin et les β (1. 2. 3. 5) et γ (1. 2. 3. 6) trinitrophénols de M. Henriques sont transformés en trinitrorésorcine par l'acide nitrique. Il faut donc que ces corps donnent avec de l'acide nitrique le même tétranitrophénol. Pour démontrer cela il est seulement nécessaire d'opérer de la façon indiquée plus haut et d'exclure la présence d'eau.

Le tétranitrophénol réagit facilement avec le méthylate et l'éthylate de sodium. On n'a qu'à dissoudre ce corps dans de l'alcool méthylique ou éthylique, et qu'à y ajouter la quantité calculée de Na (2 atomes) en solution alcoolique,

---

[1]) Ber. **11**, 2101.
[2]) Ann. der Chem. **215**, 342.
[3]) Ber. **17**, 260.
[4]) Ber. **21**, 3122.
[5]) Rec. **7**, 8.
[6]) l. c.

Digitized by Google

pour remplacer le groupe $AzO_2(3)$ par OCH_3 ou OC_2H_5. En acidulant par de l'acide chlorhydrique et en évaporant l'alcool on obtient les éthers monométhylique et -éthylique de la trinitrorésorcine. Je n'ai pas obtenu ces corps à l'état de pureté parfaite. Ayant évaporé l'alcool, la masse ne se prend que lentement en cristaux, que je n'ai pas pu séparer des masses résineuses; cependant pour les analyses je les ai transformés en sels de strychnine. En ajoutant à la solution aqueuse une solution de chlorhydrate de strychnine, le sel strychnique se sépare directement; il a tout à fait l'aspect du sel strychnique de l'acide picrique.

Analyse: $C_6H(AzO_2)_3OCH_3 . OH$ + strychnine.

0.1656 gr. ont donné 16.9 c.c. d'Az (747 m.m. à 17°.)
Trouvé: Az 11.8; calculé p. $C_{27}H_{27}O_{10}Az_5$ 12.0.

$C_6H(AzO_2)_3OC_2H_5 . OH$ + strychnine.

0.2020 gr. ont donné 20c.c. d'Az (782 m.m. à 17.5°.)
Trouvé: Az 11.8; calculé p. $C_{28}H_{29}O_{10}Az_5$ 11.8.

Les corps se noircissent tous les deux à 230°—240° sans se fondre.

En dissolvant le tétranitrophénol dans de l'alcool éthylique et en ajoutant une solution alcoolique d'ammoniaque, il se sépare bientôt le sel ammoniacal de l'amidotrinitrophénol $C_6H(AzO_2)_3AzH_2 . OH$ (2.4.6.3.1), le groupe $AzO_2(3)$ étant remplacé par AzH_2. Lavé avec un peu d'eau (pour le débarrasser du $NaAzO_2$) et séché, le corps se décompose vers 240°, se sublimant d'abord.

Analyse:

0.1022 gr. ont donné 22.8 c.c. d'Az (768 m.m. à 14°).
Trouvé: Az 26.6; calculé p. $C_6H_7O_7Az_5$ 26.9.

En dissolvant ce corps dans de l'alcool et en ajoutant de l'acide chlorhydrique, on obtient le trinitramidophénol (2. 4. 6. 3. 1.), qui fond à 218° sous décomposition. Les mêmes corps sont obtenus en partant du m.chlorotrinitrophénol de M. Tijmstra. En chauffant le trinitramidophénol avec de

Digitized by Google

l'alcali caustique, de l'ammoniaque se dégage, et la trinitrorésorcine se sépare en acidulant la solution alcaline, réaction analogue à la transformation de la picramide en trinitrophénol au moyen d'alcali caustique.

Tout comme avec de l'ammoniaque le tétranitrophénol et le m. chlorotrinitrophénol en solution alcoolique réagissent facilement avec de la méthylamine. En ajoutant une solution de deux molécules de méthylamine (33%) à une solution d'une molécule de tétranitrophénol, de longues aiguilles jaunes se séparent bientôt. Recristallisées dans de l'alcool elles fondent à 215° tout en se décomposant. C'est le méthylamidotrinitrophénolate de méthylamine (3. 2. 4. 6. 1) $C_6H . AzHCH_3(AzO_2)_3OH . H_2AzCH_3$.

Analyse:

(I) 0.1052 gr. ont donné 21.8 c.c. d'Az (764 m.m. à 19°).
(II) 0.1388 gr. „ „ 29.2 „ „ (764 „ „ 21°).

I est l'analyse du corps obtenu du tétranitrophénol, II du m. chlorotrinitrophénol.

Trouvé: Az 24.—, 24.1; calculé p. $C_6H_{10}O_7Az_5$ 24.5.

En acidulant la solution alcoolique avec de l'acide chlorhydrique on obtient le méthylamidotrinitrophénol (3. 2. 4. 6. 1) sous forme de cristaux jaunes, pt. d. f. 156°. En dissolvant ce corps dans de l'acide nitrique 1.52, et en ajoutant ensuite peu à peu de l'eau, des cristaux incolores (pt. d. f. 187° sous décomposition) se déposent; c'est le trinitrophénylméthylnitramidophénol, obtenu déjà par M. Van Romburgh par l'action de l'eau sur la tétranitrophénylméthylnitramine. [1])

Analyse:

0.1412 gr. ont donné 28.4 cc. d'Az (767 m.m. à 17°).

Trouvé: Az. 23.4; calculé p. $C_7H_5O_9Az_5$ 23.1.

En remplaçant la méthylamine par l'éthylamine on obtient l'éthylamidotrinitrophénol, pt. d. f. 115°, qui est transformé par l'acide nitrique en trinitrophényléthylnitramidophénol, pt. d. f. 106° avec décomposition.

---

[1]) Rec. 8, 276.

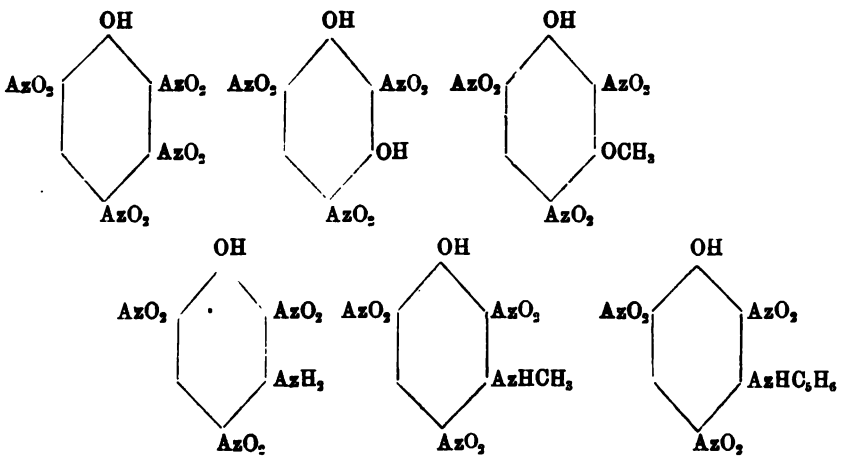
Digitized by Google

Au moyen d'aniline en solution alcoolique le tétranitrophénol est transformé en anilidotrinitrophénol $C_6H.(AzO_2)_3.AzHC_6H_5.OH$, cristallisant dans de l'acide acétique en cristaux jaunes, pt. d. f. 165°. Le même corps est obtenu en partant du m. chlorotrinitrophénol (analyse II).

Analyse:

I. 0.1596 gr. ont donné 23.— c. c. d'Az (765 m.m. à 15°).
II. 0.1165 „ „ „ 17.8 „ „ (759 „ „ 16°).
Trouvé: Az 18.4, 18.—; calculé p. $C_{12}H_8O_7Az_4$ 18.4

Les réactions exécutées avec le tétranitrophénol peuvent être représentées par les formules suivantes



Pentanitrophénol.

Ayant donc constaté que le m. nitrophénol est transformé aisément en tétranitrophénol, j'ai opéré d'une manière analogue avec le dinitrophénol 1. 3. 5.

A un mélange de 6 gr. d'acide nitrique (1.52) et de 8 gr. d'acide sulfurique concentré, refroidi par de la glace, on ajoute peu à peu 2 gr. du dinitrophénol. La réaction est assez violente, et il faut bien avoir soin de n'en pas ajouter une trop grande quantité à la fois. La solution claire se

Digitized by Google

trouble et bientôt de beaux cristaux se déposent. Après quelque temps de repos on filtre sur de la laine de verre, on presse les cristaux entre du papier buvard et on recristallise dans du chloroforme. On obtient ainsi des cristaux jaunes, ayant l'aspect de l'acide picrique, avec un pt. d. f. de 190° sous décomposition.

Analyse:

0.1394 gr. ont donné 26.5 c. c. d'Az (757.5 m.m. à 17°).
Trouvé: Az 21.9; calculé p. $C_6HO_{11}Az_5$ 21.95

Pour faire l'analyse le corps doit être mélangé avec une grande quantité d'oxyde de cuivre pour éviter une combustion trop rapide.

En faisant bouillir le pentanitrophénol pendant quelques heures avec de l'eau, les deux groupes nitro 3 et 5 sont substitués par OH et la trinitrophloroglucine prend naissance; la solution contient de l'acide nitreux.

En évaporant dans le vide, on obtient d'abord de beaux cristaux transparents, qui pourtant deviennent mats en restant longtemps dans l'exsiccateur, la trinitrophloroglucine perdant les deux molécules d'eau avec lesquelles elle cristallise. Ayant chauffé le corps pendant 2 à 3 heures à 105°, il fond à 187° sous décomposition, tout en se sublimant d'abord. M. Loring Jackson [1]) donne comme pt. d. f. 167°; ce point de fusion me paraît trop bas, ce qui devient plus probable encore quand on se souvient que généralement le pt. d. f. s'élève en substituant un atome d'hydrogène par OH, et que le pt. d. f. de la trinitrorésorcine est déjà à 175°.

Analyse:

0.060 gr. ont été neutralisés par 6 c. c. de soude = 0.110 N.
Trouvé: 15.2 mg. de Na; calculé p. $C_6(AzO_2)_3(ONa)_3$ 15.8 mg. de Na.

La trinitrophloroglucine est obtenue aussi en faisant bouillir le dinitrophénol 1.3.5 avec de l'acide nitrique de 1.45, et en évaporant la solution. On voit que dans ce cas le pentanitrophénol, qui se forme intermédiairement, fournit par

[1]) Amer. Chem. Journ. 16 82.

Digitized by Google

l'action de l'eau, présente dans l'acide nitrique (ou formée pendant la nitration), la trinitrophloroglucine, tout comme dans l'action de l'acide nitrique sur le m. nitrophénol qui est transformé en trinitrorésorcine.

M. Lobry de Bruyn, qui le premier a préparé le dinitrophénol sym., a déjà fait cette expérience [1]). Il n'a pourtant pas examiné le corps obtenu et l'a regardé comme un trinitrophénol ou comme de l'acide styphnique.

Analyse:

0.1520 gr. ont été neutralisés par 15 c. c. de soude = 0.110 N.
Trouvé: 37.9 mg. de Na; calculé 40.1 mg. de Na.

En traitant le pentanitrophénol en solution éthylalcoolique avec une solution de 3 atomes de Na dans de l'alcool éthylique absolu, les groupes nitro 3 et 5 sont remplacés simultanément par OC_2H_5. Ayant acidulé avec de l'acide chlorhydrique et filtré, on obtient après évaporation de l'alcool l'éther diéthylique de la trinitrophloroglucine; pt. d. f. 89°.

Analyse:

0.0632 gr. ont donné 7.9 c. c. d'Az (757 m.m. à 14°).
Trouvé: Az 14.7; calculé p. $C_9H_{11}O_7Az_3$ 14.2.

En remplaçant l'alcool éthylique par l'alcool méthylique, l'éther diméthylique de la trinitrophloroglucine, pt. d. f. 77°, est obtenu.

Ces deux éthers sont identiques aux substances obtenues par M.M. Loring Jackson et Warren [2]) en traitant le tribromotrinitrobenzène sym. avec du méthylate ou de l'éthylate de sodium.

En solution alcoolique ammoniacale le pentanitrophénol est transformé directement en diamidotrinitrophénol (3.5.2.4.6.1). Recristallisé dans de l'acide acétique on obtient de petits cristaux jaunes, qui se décomposent à 270°.

---

[1]) Rec. 9, 209.
[2]) Amer. Chem. Journ. 15, 611 et 628

Digitized by Google

Analyse:

0.1030 gr. ont donné 24 c.c. d'Az (742 m.m. à 13°).
Trouvé: Az 27.4; calculé p. $C_6H_5O_7Az_5$ 27.1.

La réaction avec l'aniline est tout à fait analogue; l'on obtient de longues aiguilles rouge orangé, pt. d. f. 200° (avec décomposition); c'est le dianilidotrinitrophénol (3.5.2.4.6.1).

Analyse:

0.071 gr. ont donné 10.5 c.c. d'Az (742 m.m. à 17°.)
Trouvé: Az 16.5; calculé p. $C_{18}H_{13}O_7Az_5$ 17.—.

Les dérivés du tétra- et du pentanitrophénol font voir une grande analogie avec l'acide picrique. Cependant il y a encore une différence entre ces deux corps, à savoir la conduite vis à vis du cyanure de potassium. Les dérivés du tétranitrophénol contiennent encore un atome d'hydrogène, placé entre deux groupes AzO_2, aussi réagissent-ils facilement avec le KCAz, donnant une solution rouge foncé. Au contraire les dérivés du pentanitrophénol, qui ne contiennent pas d'hydrogène, ne réagissent plus avec le cyanure de potassium. J'ai constaté cela pour les dérivés contenant les groupes OCH_3, OC_2H_5 et AzH_2; ces corps restent intacts, même en chauffant au bain-marie pendant quelques heures avec du KCAz en solution aqueuse. [1])

Avec les alcaloïdes on obtient facilement des précipités jaunes, tout aussi bien avec les dérivés du pentanitrophénol

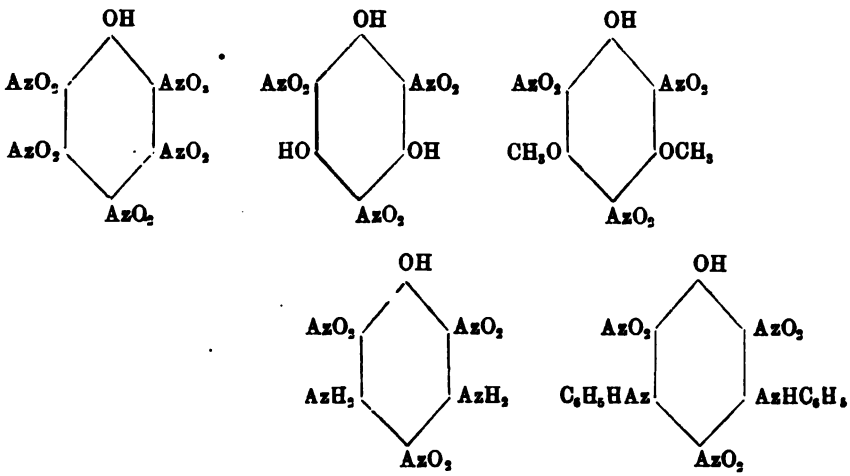
---

[1]) Il semble que non seulement les atomes d'hydrogène qui se trouvent sous l'influence de deux groupes AzO_2 en position ortho réagissent avec le cyanure de potassium, mais aussi ceux qui se trouvent sous l'influence de deux groupes nitro, dont l'un est en position ortho et l'autre en position para. Ainsi p. e. le dinitrotoluène (2.6) réagit avec le KCAz en solution alcoolique, donnant une solution rouge foncé, tandis que le dinitro- et le trinitromésitylène ne sont pas changés. Le dinitromésitylène contient encore un atome d'hydrogène, qui n'est donc pas attaqué; nous devons en conclure que dans le 2.6. dinitrotoluène les atomes d'hydrogène, placés sur 3 et 5, sont attaqués, donc sous l'influence des groupes nitro en position ortho et para (voir Ce Rec. 20, 423 et Borsche Ber. 35, 571).

Digitized by Google

qu'avec ceux du tétranitrophénol, et ressemblant beaucoup aux dérivés analogues de l'acide picrique.

Les réactions exécutées avec le pentanitrophénol sont les suivantes:



La grande analogie de la dinitraniline et du dinitrophénol symétriques par rapport au brome m'a fait supposer qu'il serait possible d'introduire encore trois groupes nitro dans les dérivés de l'aniline. On sait cependant qu'on ne peut nitrer que difficilement les dérivés de l'aniline même, ces corps étant oxydés presque complètement. Pour éviter cette oxydation il faut remplacer un des atomes d'hydrogène du groupe AzH_2 par CH_3; les méthylanilines peuvent être nitrées facilement et quantitativement.

J'ai donc préparé la m.nitromonométhylaniline, d'après les indications de MM. Nölting et Stricker [1]), en traitant la m.nitraniline avec une mol. de CH_3I. Le corps obtenu se dissout dans de l'acide nitrique de 1.52 sans formation de vapeurs rouges. En ajoutant peu à peu de l'eau on obtient des cristaux incolores, pt. d. f. 145°; c'est la

[1]) Ber. **19**, 548.

Digitized by Google

tétranitrophénylméthylnitramine, obtenue déjà par M. Van Rombburgh en nitrant la 2. 3. 6 et la 3. 4. 6. trinitrodiméthylaniline [1]).

Analyse:

0.2064 gr. ont donné 43.4 c. c. d'Az (771 m.m. à 15°).
Trouvé: Az 25.2. Calculé p. $C_7H_4O_{10}Az_5$ 25.3.

En faisant bouillir ce corps avec de l'eau on obtient le trinitrophénylméthylnitramidophénol, pt. de f. 187°, identique au corps obtenu en partant du tétranitrophénol et décrit déjà p. 260.

Analyse:

0.1980 gr. ont donné 38.6 c. c. d'Az (771 m.m. à 16°).
Az 23.3; calculé p. $C_7H_5O_9Az_5$ 23.3.

D'une manière tout analogue la dinitraniline sym. fut chauffée pendant 3 heures en solution méthylalcoolique en tube clos dans un bain-marie avec une mol. de CH_3I. Le produit obtenu ainsi, étant un mélange de dinitromono- et diméthylaniline, fut introduit dans de l'acide nitrique de 1.52. Le corps se dissout avec dégagement de vapeurs rouges. En diluant par de l'eau on obtient une masse huileuse, qui se solidifie bientôt. En recristallisant dans du chloroforme on obtient des cristaux presque incolores, fondant à 132° sous dégagement de gaz. Le corps détone par échauffement sur une lame de platine. L'analyse démontre que c'est la pentanitrophénylméthylnitramine..

Analyse:

0.1190 gr. ont donné 26 c. c. d'Az (750 m.m. à 17°).
Trouvé: Az 25.8; calculé p. $C_7H_3O_{12}Az_7$ 26.0.

Le corps se dissout lentement dans de l'eau bouillante, tout en se transformant alors dans un phénol, contenant deux groupes OH (les groupes nitro 3 et 5 étant substitués par OH).

---

[1]) Ce Rec. 8, 274.

Digitized by Google

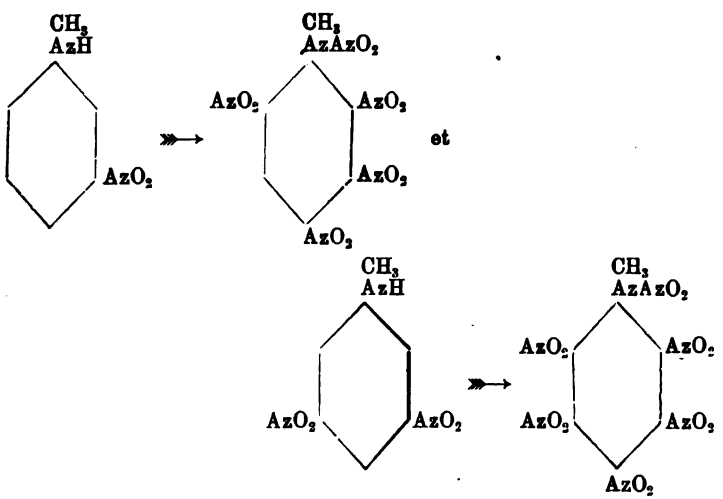
Analyse:

0.054 gr. ont été neutralisés par 2.8 c. c. de soude 0.110 N.
Trouvé: 7.08 mgr. de Na; calculé p. $C_7H_5O_{10}Az_5$ 8 mgr. de Na.

(Je n'ai pas eu l'occasion de recristalliser le phénol; à cause de la petite quantité la titration n'est pas précise non plus).

Traitée en solution alcoolique avec un peu d'alcali caustique la pentanitrophénylméthylnitramine fait naître directement du nitrite. J'ai cependant eu trop peu de ce corps entre les mains pour en faire une étude plus exacte; je tâcherai d'en préparer une quantité plus notable.

Les réactions exécutées peuvent être représentées par les formules suivantes



Conclusions:

1°. Les règles données par M. Langer [1]) pour la bromation et chloration des dérivés de l'aniline sont aussi applicables aux dérivés du phénol. Pour l'introduction d'un groupe nitro on voit la même régularité que pour un atome d'halogène; la présence d'un ou de deux atomes ou groupes en position méta par rapport

[1]) Ber. 15, 1061 et 1328.

Digitized by Google

au groupe $AzHCH_3$ ou OH n'a aucune influence sur la chloration ou la nitration [1]).

2°. Pour la préparation du tétra- et pentanitrophénol il faut avoir soin d'éviter la présence d'eau, ces corps étant transformés par l'action de l'eau en trinitrorésorcine resp. trinitrophloroglucine.

Amsterdam, Mars 1902.

Laboratoire de chimie organique de l'Université.

---

[1]) Voir la formule du benzène de M.M. Körner, Gazz. chim. ital. 1874, 444; Marsh, Phil. Mag. 26, 426; Vaubel, Journ. prakt. Chem. (2) 44, 137.

Digitized by Google

2 69

Sur la bromation et la nitration de quelques dérivés de la méthyl- et de l'éthylaniline [1]),

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

Dans le mémoire précédent j'ai communiqué quelques observations sur l'action du brome et de l'acide nitrique sur quelques dérivés de l'aniline, du phénol et de la méthylaniline. Un grand nombre d'observations étant faites déjà sur la substitution chez les dérivés de l'aniline et du phénol, j'ai exécuté quelques expériences avec les dérivés de la méthyl- et de l'éthylaniline, dans le but de trouver quelques régularités.

M. VAUBEL [2]) a démontré que la méthyl- et l'éthylaniline sont transformées facilement en dérivés tribromés.

Par l'action de l'acide nitrique sur la diméthylaniline M. MERTENS [3]) a obtenu un corps dont la constitution a été éclaircie par M. VAN ROMBURGH [4]) comme étant la trinitrophénylméthylnitramine.

Il a été obtenu aussi par nitration de la méthylaniline et de la 2. 4. dinitro- et 2. 4. 6. trinitrométhylaniline. D'une manière analogue les dinitro-(o- et p-)crésylméthyl(éthyl)-

---

[1]) Voir la communication dans la séance de l'Acad. royale d'Amsterdam du 29 Mars 1902.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. **48**, 315.

[3]) Ber. **10**, 995.

[4]) Rec. **2**, 108.

Digitized by Google

nitramines ont été préparées par l'action de l'acide nitrique sur les diméthyltoluidines (o- et p-). La diméthylmétatoluidine donne la trinitro m. crésylnitramine [1]).

M.M. Grimaux et Lefèvre ont préparé la dinitro-o-oxyméthylméthylnitramine par l'action de l'acide nitrique sur la diméthyl-o-anisidine [2]). Enfin M. Klobbie [3]) a démontré que la diméthylmésidine est transformée en dinitromésitylèneméthylnitramine; dans ce cas les groupes nitro se placent en position méta par rapport au groupe $AzCH_3AzO_2$.

L'influence des groupes CH_3 et OCH_3 étant connue, le but de cette étude était de rechercher l'influence d'autres groupes en position ortho, méta et para, p. e. Br, Cl, AzO_2, CAz, et COOH sur la substitution dans la méthylaniline.

En chauffant une molécule de parachloronitrobenzène en solution alcoolique avec deux mol. de méthylamine (33 %) pendant quatre heures à 160° en tubes scellés, on obtient au refroidissement de gros cristaux jaunes, pt. d. f. 151°. C'est la paranitrométhylaniline, corps obtenu déjà selon d'autres méthodes [4]).

Analyse:

0.1918 gr. ont donné 30 c. c. d'Az (766 m.m. 16°).
Trouvé: Az 18.4; calculé p. $C_7H_8O_2Az_2$ 18.4.

En dissolvant ce corps dans de l'acide acétique et en ajoutant une molécule de Br, la 2. bromo. 4. nitrométhylaniline se sépare par le refroidissement. Recristallisée dans de l'acide acétique, on l'obtient sous forme de cristaux jaunes, pt. de f. 118°.

Analyse:

0.1597 gr. ont donné 0.1328 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 35.3; calculé p. $C_7H_7O_2Az_2Br$ 34.7.

---

[1]) Rec. 3, 392. Gattermann. Ber. 18, 1486.

[2]) Compt Rend 112, 727.

[3]) Rec. VI, 31.

[4]) Meldola et Salmon. Journ. chem. Soc. 53, 775. Bamberger. Ber. 27, 379. Stoermer. Ber. 31, 2529. Pinnow. Ber. 31, 2929.

Digitized by Google

En traitant ce corps de nouveau avec une molécule de brome, la 2.6. dibromo. 4. nitrométhylaniline se dépose, formant des paillettes jaunes, pt. d. f. 113°.

Analyse:

0.2634 gr. ont donné 20.8 c. c. d'Az (767 m.m. à 19°).
Trouvé: Az. 9.1; calculé p. $C_7H_6O_2Az_2Br_2$ 9.0.

Par un excès de brome on ne peut pas faire entrer plus de brome dans la molécule de ce corps.

Cependant par de l'acide nitrique les corps sont transformés facilement.

La paranitrométhylaniline est transformée directement en trinitrophénylméthylnitramine, pt. d. f. 127°, par l'action de l'acide nitrique de 1.52.

La 2. bromo. 4. nitrométhylaniline se dissout facilement dans de l'acide nitrique 1.52. En ajoutant peu à peu de l'eau, des cristaux incolores, pt. d. f. 125°, se séparent; c'est la 2. bromo. 4. 6. dinitrophénylméthylnitramine. Ce corps est obtenu aussi en nitrant la 2. bromo. 4. 6. dinitrométhylaniline, obtenue en bromant la 2. 4. dinitrométhylaniline [1]).

Analyse:

0.2021 gr. ont donné 0.1212 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 25.52; calculé p. $C_7H_5O_6Az_4Br$ 25.08.

La 2. 6. dibromo. 4. nitrométhylaniline est transformée par l'action de l'acide nitrique en 2. 6. dibromo. 4. nitrophénylméthylnitramine, pt. d. f. 84°.

Analyse:

0.0748 gr. ont donné 0.0790 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 44.62; calculé p. $C_7H_5O_4Az_3Br_2$ 45.0.

La paranitroéthylaniline [2]), pt. d. f. 96°, est obtenue en chauffant le p. chloronitrobenzène avec deux mol. d'éthylamine en solution alcoolique à 160° pendant six heures.

---

[1]) Norton et Allen Ber. 18, 1996.

[2]) Weller Ber. 16, 31. Nölting et Collin Ber. 17, 267. Schweitzer Ber. 19, 149.

Digitized by Google

Au moyen d'acide nitrique elle fut transformée facilement en trinitrophényléthylnitramine, pt. d. f. 96°.

Analyse:

0.1094 gr. ont donné 22 c. c. d'Az (766 m.m. à 16°).
Trouvé: Az 23.6; calculé p. $C_8H_7O_6Az_5$ 23.2.

La p. nitroéthylaniline est également transformée au moyen de brome en dérivés bromés; ces corps n'ont pas encore été étudiés de plus près.

L'orthonitrométhylaniline fut obtenue par chauffage de l'orthochloronitrobenzène (1 mol.) avec 2 mol. de méthylamine en solution alcoolique à 160° pendant 4 heures. On obtient une huile qui se prend en cristaux rouge orangé, pt. d. f. 35° [1]), après évaporation de l'alcool. Dissoute dans de l'acide nitrique de 1.52 elle est transformée directement en trinitrophénylméthylnitramine, pt. d. f. 127°.

En traitant la nitrométhylaniline en solution acétique avec une mol. de brome, on obtient en majeure partie la 4. bromo. 2. nitrométhylaniline en cristaux rouge orangé, pt. d. f. 101—102°. Ce corps est obtenu aussi par chauffage du p. dibromonitrobenzène avec de la méthylamine en solution alcoolique à 160° pendant 4 heures; il a été préparé déjà par MM. Bamberger et Stiegelmann selon une autre méthode [2]).

Analyse:

0.1038 gr. ont donné 11.2 c. c. d'Az (745 m.m. à 15°).
Trouvé: Az 12.4; calculé p. $C_7H_7O_2Az_2Br$ 12.1.

En traitant ce corps de nouveau avec une mol. de brome on obtient la 2. 4. dibromo. 6. nitrométhylaniline, pt. d. f. 100°.

Analyse:

0.0671 gr. ont donné 0.0822 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 51.3; calculé p. $C_7H_6O_2Az_2Br_2$ 51.3.

---

[1]) Hempel Journ. f. prakt. Chem. (2) **41**, 164. Bamberger Ber. **27**, 369. Kehrmann et Messinger Journ. f. prakt. Chem. (2) **46**, 565. Rinnow et Oesterreich Ber. **31**, 2927.

[2]) Ber. **30**, 1260.

Digitized by Google

La 4. bromo. 2. nitrométhylaniline est transformée facilement en 4. bromo. 2.6. dinitrophénylméthylnitramine au moyen d'acide nitrique de 1.52. Ce corps fond à 110°.

Analyse:

0.1118 gr. ont donné 17 c. c. d'Az (754 m.m. à 21°).
0.1248 gr. ont donné 0.0792 gr. d'AgBr.
Trouvé: Az 17.2, Br 26.1; calculé p. $C_7H_5O_6Az_4Br$ Az 17.4, Br 25.—.

La 2.4. dibromo. 6. nitrométhylaniline est transformée en 2.4. dibromo. 6. nitrophénylméthylnitramine, pt. d. f. 90°.

Analyse:

0.1146 gr. ont donné 12 c. c. d'Az (747 m.m. à 13°).
Trouvé: Az 12.1; calculé p. $C_7H_5O_4Az_3Br$ 11.8.

Les dérivés éthyliques sont obtenus d'une manière tout à fait analogue. La 4. bromo. 2. nitroéthylaniline, obtenue par chauffage du p. dibromonitrobenzène avec de l'éthylamine à 160° pendant 4 heures, donne des cristaux rouge orangé, pt. d. f. 91°.

Analyse:

0.1056 gr. ont donné 10.8 c. c. d'Az (757 m.m. à 21°).
Trouvé: Az 11.5; calculé p. $C_8H_9O_2Az_2Br$ 11.4.

Avec de l'acide nitrique de 1.52 le corps est transformé en 4. bromo. 2.6. dinitrophényléthylnitramine, pt. d. f. 85°.

Analyse:

0.2018 gr. ont donné 29.4 c. c. d'Az (745 m.m. à 16°).
0.1068 gr. ont donné 0.0624 gr. d'AgBr.
Trouvé: Az 16.6, Br 24.9; calculé p. $C_8H_7O_6Az_4Br$ Az 16.7, Br. 24.—.

Après avoir étudié l'influence du brome, j'ai fait encore quelques expériences avec des corps contenant du chlore.

La 4. chloro. 2. nitrométhylaniline est obtenue comme les dérivés bromés par chauffage du p. dichloronitrobenzène avec de la méthylamine. Elle forme des cristaux rouge orangé, pt. d. f. 108° [1]).

---

[1]) Bamberger et Stingeling, Ber. 30, 1261.

Digitized by Google

Analyse:

0.1031 gr. ont donné 17.2 c c. d'Az (765 m.m. à 20°).
Trouvé: Az 15.1; calculé p. $C_7H_7O_2Az_2Cl$ 15.05.

Avec de l'acide nitrique on obtient la 4. chloro. 2.6. dinitrophénylméthylnitramine, pt. d. f. 100°.

Analyse:

0.1202 gr. ont donné 0.0627 gr. d'AgCl.
0.1468 gr. ont donné 26.5 c. c. d'Az (754 m.m. à 21°).
Trouvé: Cl 12.9, Az 20.4; calculé p. $C_7H_5O_6Az_4Cl$ Cl 12.9, Az 20.3.

En remplaçant la méthylamine par de l'éthylamine on obtient la 4. chloro. 2. nitroéthylaniline, fondant à 93°.

Analyse:

0.1506 gr. ont donné 18.6 c. c. d'Az (757 m.m. à 20°).
Trouvé: Az 14.1; calculé p. $C_8H_9O_2Az_2Cl$ 14.—.

La 4. chloro. 2.6. dinitrophényléthylnitramine fond à 76°.

Analyse:

0.1086 gr. ont donné 18.6 c. c. d'Az (757 m.m. à 20°).
0.1132 „ „ „ 0.0550 gr. d'AgCl.
Trouvé: Az 19.4, Cl 12.0; calculé p. $C_8H_7O_6Az_4Cl$ Az 19.3, Cl 12.3.

En dissolvant une molécule d'oxyéthyldinitrobenzonitrile (1. 2. 4. 6.) dans de l'alcool, et en ajoutant une mol. de méthylamine, un précipité jaune prend naissance presque directement. C'est la dinitrocyanométhylaniline (2. 4. 6. 1); recristallisée dans de l'alcool elle fond à 161°. Le même corps est obtenu en partant du chlorodinitrobenzonitrile (1. 2. 4. 6 [1]).

Analyse:

0.1622 gr. ont donné 34.2 c. c. d'Az (764 m.m. à 16°).
Trouvé: Az 24.8; calculé p. $C_6H_5O_4Az_4$ 25.4.

La dinitrocyanoéthylaniline obtenue avec de l'éthylamine forme des cristaux jaunes, pt. d. f. 121°.

---

[1]) Blanksma Rec. 20, 412; 418.

Digitized by Google

Analyse:

0.118 gr. ont donné 24 c. c. d'Az (766 m.m. à 20°).
Trouvé: Az 22.4; calculé p. $C_9H_8O_4Az_4$ 22.8.

Ces corps sont transformés tous les deux par de l'acide nitrique de 1.52 dans les nitramines correspondantes, corps incolores. La dinitrocyanophénylméthylnitramine fond à 112°.

Analyse:

0.1802 gr. ont donné 39.8 c. c. d'Az (757 m.m. à 16°).
Trouvé: Az 25.7; calculé p. $C_8H_5O_6Az_5$ 26.2.

Dinitrocyanophényléthylnitramine, pt. d. f. 89°.

Analyse:

0.0824 gr. ont donné 17.9 c. c. d'Az (760.5 m.m. à 19°).
Trouvé: Az 25; calculé p. $C_9H_7O_6Az_5$ 24.9.

Enfin l'influence du groupe COOH fut étudiée. En nitrant l'acide orthochlorobenzoïque avec de l'acide nitrique (1.5) on obtient l'acide 2. chloro. 5. nitrobenzoïque. Ce corps fut dissous dans de l'alcool et chauffé pendant 4 heures à 130° avec une solution de 3 mol. de méthylamine. Le chlore est substitué par $AzHCH_3$, et en acidulant avec de l'acide chlorhydrique l'acide 5. nitro. 2. méthylaminobenzoïque se sépare, pt. d. f. 259° [1]). Traitée avec deux molécules de brome en solution acétique la 4. nitro. 2.6. dibromométhylaniline (pt. d. f. 113°) prend naissance, le groupe COOH étant remplacé par Br.

Analyse:

0.1026 gr. ont donné 0.123 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 50.8; calculé p. $C_7H_6O_2Az_2Br_2$ 51.3.

Avec de l'acide nitrique de 1.52 le groupe COOH est remplacé par AzO_2, la trinitrophénylméthylnitramine, pt. d. fus. 127°, étant formée.

Analyse:

0.1280 gr. ont donné 25.4 c. c. d'Az (758 m.m. à 16°).
Trouvé: Az 24.4; calculé 24.4.

---

[1]) Thieme, Journ. prakt. Chem. (2) 43, 471.

Digitized by Google

La trinitrophénylméthylnitramine est obtenue aussi en nitrant l'acide p. méthylamidobenzoïque (obtenu de l'acide para-amidobenzoïque avec du CH_3I). Le groupe COOH, en position ortho ou para par rapport au groupe $AzHCH_3$, est donc remplacé par Br ou AzO_2.

Ayant donc étudié l'influence de quelques groupes (Br, Cl, CAz, COOH, AzO_2) en position ortho et para par rapport au groupes $AzHCH_3$ et $AzHC_2H_5$, j'ai fait encore quelques expériences pour examiner comment se comportent les corps avec du chlore ou du brome en position méta, l'influence du groupe nitro étant connue déjà (voir le mémoire précédent).

J'ai préparé la 3. chloro. 6. nitrométhylaniline en traitant le chlorodinitrobenzène (1. 3. 4.) de M. Laubenheimer avec de la méthylamine en solution alcoolique. Le groupe AzO_2 en 3 étant remplacé par $AzHCH_3$, on obtient des cristaux rouge orangé, pt. de f. 106° [1]), qui se séparent bientôt, même en mélangeant les solutions froides.

Analyse:

0.2076 gr. ont donné 27 c. c. d'Az (764 m.m. à 19°).
Trouvé: Az 15; calculé p. $C_7H_7O_2Az_2Cl$ 15.

En traitant avec de l'acide nitrique de 1.52 et en diluant avec de l'eau on obtient une masse huileuse, qui ne se solidifie que lentement.

Séché dans le vide et recristallisé dans du chloroforme on obtient un corps jaune clair, pt. de f. 119°; c'est la chlorotrinitrophénylméthylnitramine (1. 2. 4. 6. 3).

Analyse:

0.1365 gr. ont donné 0.0618 gr. AgCl.
Trouvé: Cl 11.19; calculé p. $C_7H_4O_8Az_5Cl$ 11.04.

[1]) Ce corps est probablement identique à la chloronitrométhylaniline de M. Stoermer (Ber. **31**, 2532), qui fond aussi à 106°; cependant les dérivés éthyliques de M. Stoermer (Ber. **31**, 2532) et de M. Laubenheimer (Ber. **11**, 1157) n'ont pas le même point de fusion.

Digitized by Google

En traitant ce corps en solution alcoolique avec deux mol. de méthylamine, le chlore est remplacé par $AzHCH_3$, et le trinitrométhylamidométhylnitramidobenzène, pt. de f. 190°, prend naissance.

Analyse:

0.1085 gr. ont donné 24.3 c. c. d'Az (751 m. m. à 15°).
Trouvé: Az 26; calculé p. $C_8H_2O_8Az_6$ 26.5.

Avec de l'acide nitrique ce corps a été transformé en trinitro.m.phénylènediméthyldinitramine, pt. de f. 203° sous décomposition, corps déjà connu [1]).

En chauffant le m. bromonitrobenzène avec un mélange des acides nitrique et sulfurique on obtient le bromodinitrobenzène 1. 3. 4. Dans ce corps le groupe nitro en 3 est remplacé facilement par $AzHCH_3$, $AzHC_2H_5$, $AzHC_6H_5$, etc. Une molécule du bromodinitrobenzène, chauffée au bain-marie avec deux mol. de méthylamine en solution alcoolique en tube scellé, fait naître la 5. bromo. 2. nitrométhylaniline, pt. de f. 115°, sous forme de cristaux rouge orangé.

Analyse:

0.1784 gr. ont donné 18 c. c. d'Az (763 m.m. à 16°).
Trouvé: Az 12.4; calculé p. $C_7H_7O_2Az_2$ 12.1

Le dérivé éthylique, obtenu d'une manière analogue, fond à 90°.

Analyse:

0.0893 gr. ont donné 8.4 c. c. d'Az (763 m.m. à 15°).
Trouvé: Az 11.4; calculé p. $C_8H_9O_2Az_2$ 11.4

En chauffant une mol. de bromodinitrobenzène (1. 3. 4) avec trois mol. d'aniline la 5. bromo. 2. nitrodiphénylamine prend naissance. En la traitant avec de l'acide chlorhydrique

---

[1]) Van Romburgh, Rec. 7, 4.

Digitized by Google

pour la débarrasser de l'amidoazobenzène (qui se forme simultanément par l'action de l'acide nitreux sur l'aniline), et en la recristallisant dans de l'alcool, elle forme des cristaux jaune brun, fondant à 116°.

Analyse:

0.1270 gr. ont donné 10.6 c. c. d'Az (748 m.m. à 13°).
Trouvé: Az 9.7; calculé p. $C_{13}H_9O_2Az_2$ 9.6.

La 5. bromo. 2. nitrométhylaniline fut dissoute dans de l'acide nitrique de 1.52. En diluant par de l'eau on obtient une masse huileuse qui, séchée et recristallisée dans du chloroforme, donne des cristaux incolores, pt. de f. 127°; c'est la bromotrinitrophénylméthylnitramine (3.2.6.4.1). Avec de la méthylamine le brome est remplacé par $AzHCH_3$ et la méthylamidotrinitrophénylméthylnitramine, pt. de f.190°, fut formée.

Analyse:

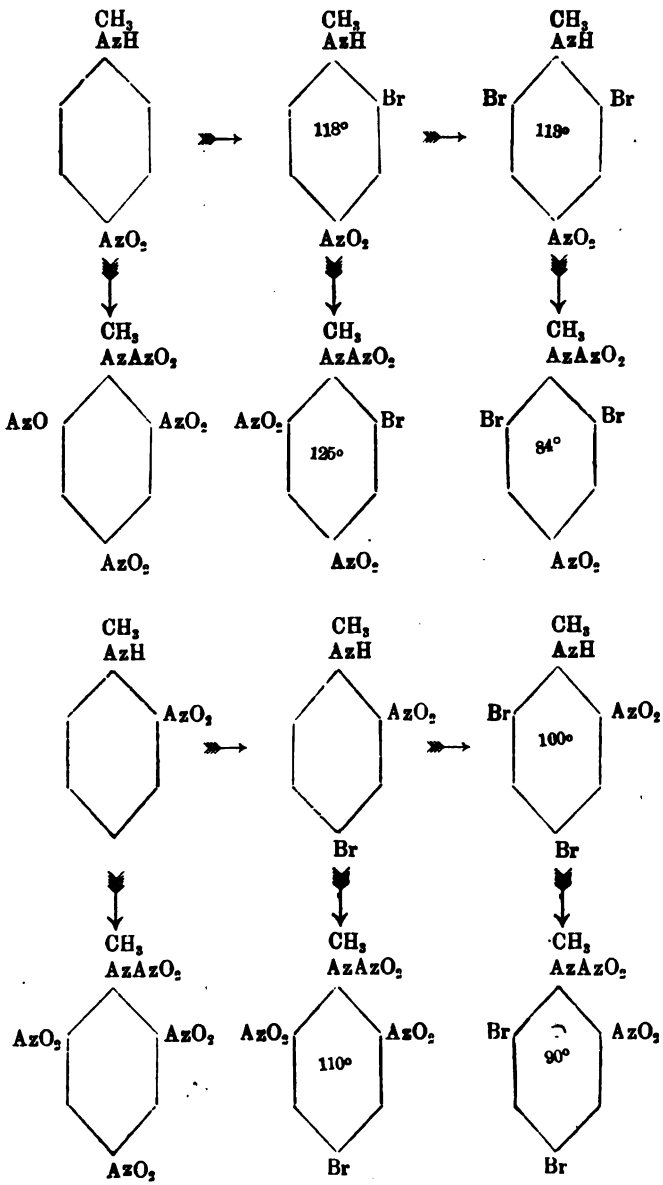
0.0955 gr. ont donné 22 c. c. d'Az (765 m.m. à 14°).
Trouvé: Az 26.2; calculé 26.5.

J'ai tâché encore de nitrer le dérivé éthylique. Cependant, en diluant le corps nitré par un mélange d'acide nitrique et d'eau, j'ai obtenu un masse huileuse, que je n'ai pu faire cristalliser en la dissolvant dans du chloroforme. Il semble que les dérivés nitrés de la méthylaniline, contenant un atome de chlore ou de brome en position méta, ne cristallisent pas si facilement que les dérivés qui n'ont que des groupes en position ortho ou para; ces derniers cristallisant souvent directement en ajoutant peu à peu de l'eau à la solution dans de l'acide nitrique.

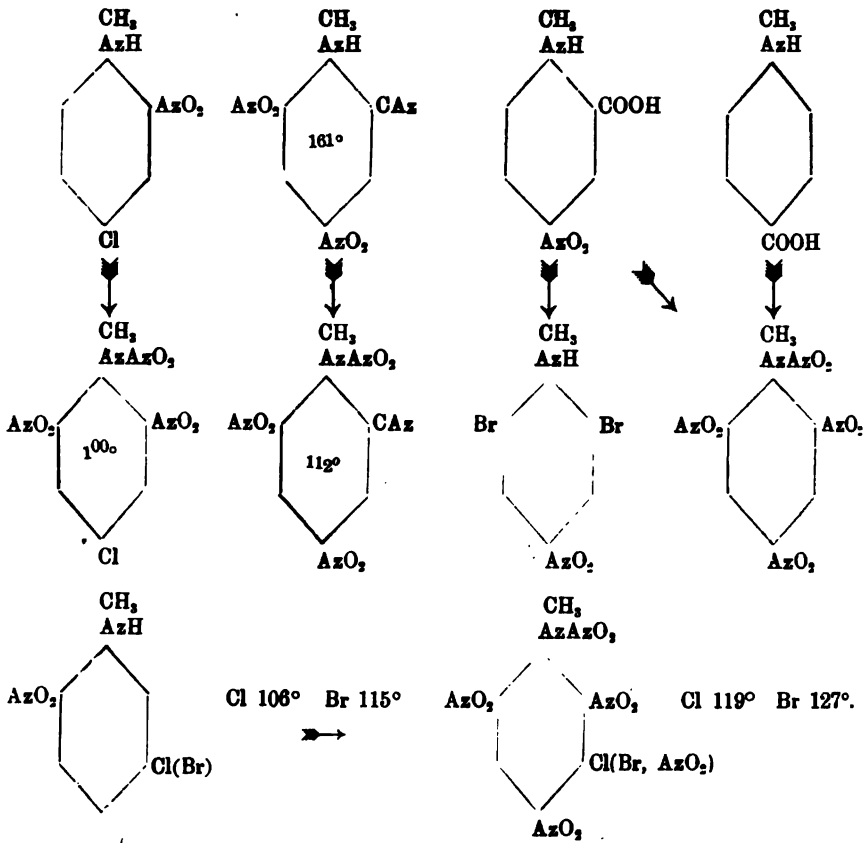
Par l'action du brome sur la bromonitrométhyl- et éthylaniline (5. 2. 1) j'ai obtenu des corps bien cristallisés, qui contiennent probablement 3 atomes de brome (les atomes d'hydrogène en position ortho et para par rapport au groupe $AzHCH_3$ étant remplacés par Br). J'en ai eu trop peu entre les mains pour en faire l'analyse.

Digitized by Google

Voici un aperçu des transformations réalisées (les formules dans lesquelles on trouve le pt. de f. représentent des corps inconnus jusqu'ici.)



Digitized by Google



Conclusions:

1°. Dans la bromation des dérivés de la méthyl(éthyl)-aniline les atomes de brome occupent toujours les places ortho et para libres.

2°. Dans la nitration les groupes nitro occupent également les places ortho et para non occupées; en même temps un groupe nitro entre dans la chaîne latérale, l'atome d'hydrogène du groupe $AzHCH_3$ étant remplacé par AzO_2.

3°. Le groupe COOH en position ortho ou para par rapport au groupe $AzHCH_3$ est remplacé par Br ou AzO_2.

Digitized by Google

4°. L'occupation des places méta par Cl, Br, AzO_2, CH_3 n'empêche pas l'introduction des atomes de brome ou des groupes nitro dans les places ortho et para.

Les observations faites démontrent de nouveau la grande facilité avec laquelle les dérivés de l'aniline et de la méthylaniline et du phénol sont chlorés, bromés et nitrés. En considérant p. e. le m. dinitrobenzène et le dinitrophénol symétrique, on voit la grande différence. Le dinitrophénol sym. est transformé facilement par l'eau bromée en tribromodinitrophénol et par l'acide nitrique en pentanitrophénol. Par contre le m. dinitrobenzène n'est point du tout attaqué, ni par l'eau bromée, ni par l'acide nitrique, seulement en faisant bouillir longtemps avec de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique il est transformé en trinitrobenzène symétrique. Une expérience pour bromer le dinitroanisol sym. ne réussit pas. En traitant ce corps avec de l'eau bromée le corps intact est regagné. Aussi ce corps n'est pas attaqué par de l'acide nitrique de 1.52; ayant évaporé l'acide nitrique on retrouve le dinitroanisol inattaqué. On voit donc que la présence de l'atome d'hydrogène du groupe OH est nécessaire afin que le dinitrophénol puisse être nitré facilement. Ce fait m'a amené à supposer que cet atome d'hydrogène est attaqué en premier lieu, et qu'il est remplacé facilement par AzO_2 ou Br, donnant un corps $X\,OAzO_2$ (X étant un groupe phénylsubstitué), et que ce corps, contenant le groupe AzO_2 ou Br dans la chaîne latérale, est transformé par migration moléculaire en un corps qui contient ce groupe AzO_2 dans le noyau benzénique, un atome d'hydrogène sur la place para ou ortho ayant changé de place avec le groupe AzO_2 lié à l'oxygène [1]). Pour les dérivés de l'aniline une supposition analogue a été faite par M. Bamberger [2]). Cette supposition est confirmée par un grand nombre d'observations.

[1]) Communication Séance Acad. Royale d'Amsterdam 29 Déc. 1901, p. 466.

[2]) Ber. 26, 490; 27, 361; 28, 401; 30, 1261. Armstrong. Soc. 77, 1047. Chattaway et Orton. Soc. 79, 274.

Digitized by Google

Plus tard j'ai trouvé que pour la bromation du phénol M. VAUBEL [1]) avait fait déjà une supposition analogue. Nous connaissons maintenant déjà un grand nombre de dérivés du phénol et de l'aniline, contenant des atomes ou des groupes dans la chaîne latérale. Il suffit ici de citer l'acide phénylcarbonique CH_5OCOOH, qui peut être transformé en acide salicylique [2]); l'acide phénylsulfurique $C_6H_5OSO_3H$, qui est transformé en acide p. phénolsulfonique [3]) et les observations de M.M. HOFFMANN [4]), BAMBERGER, STOERMER [5]), FISCHER et HEPP [6]), CHATTAWAY et ORTON [7]), etc.

Ayant égard aux faits cités nous pouvons diviser la substitution chez les dérivés du benzène en deux classes:

1°. substitution directe,

2°. substitution indirecte.

Ad 1°. Dans la substitution directe les atomes d'hydrogène sont remplacés directement par les groupes substituants. Cela a lieu chez le benzène et les dérivés du benzène contenant les atomes ou groupes Cl, Br, AzO_2, COOH, SO_3H, etc., probablement aussi OCH_3.

Ad 2°. Dans la substitution indirecte les groupes substituants (Cl, Br, COOH, SO_3H, AzO, AzO_2, CH_3, $Az = Az . C_6H_5$ etc.) entrent d'abord dans la chaîne latérale [8]), et ces corps sont transformés ensuite en dérivés, contenant ces groupes dans le noyau benzénique. Cela a lieu pour les dérivés du benzène contenant les groupes OH, AzH_2, AzH X, $Az = Az$ et probablement aussi CH_3 et CH_2 X.

---

[1]) Phys. Chem. Meth. T. II, 173. Journ. Prakt. Chem. **52**, 419.

[2]) KOLBE. Journ. Prakt. Chem. **27**, 39; **31**, 397.

[3]) BAUMANN. Ber. **9**, 55, 1715; **11**, 1097.

[4]) Ber. **4**, 742; **5**, 704; **7**, 526.

[5]) Ber. **31**, 2523.

[6]) Ber. **19**, 2991; **20**, 1247.

[7]) Journ. Chem. Soc. 1899. 1900. 1901.

[8]) Ou bien ils forment d'abord des dérivés chinoïques, p. e. des nitrochinoles (ZINCKE, AUWERS, BAMBERGER l. c.)

Digitized by Google

On voit aussitôt quelques grandes différences entre la substitution directe et indirecte, p. e.:

1°. Dans la substitution directe on obtient trois isomères, les dérivés ortho, méta et para, souvent méta en majeure partie (nitration du nitrobenzène, de l'acide benzoïque (HOLLEMAN) et de l'acide benzènesulfonique (LIMPRICHT)).

Dans la substitution indirecte les substituants occupent toujours les places ortho et para par rapport à la chaîne latérale.

2°. La substitution indirecte a lieu facilement; la nitration et la bromation peuvent être exécutées avec de l'acide nitrique dilué et avec de l'eau bromée; le phénol est transformé en tribromo- et trinitrophénol.

La substitution directe a lieu plus difficilement (nitration et bromation du nitrobenzène, du chlorobenzène, de l'acide benzoïque, de l'acide sulfonique, etc.).

3°. Dans la substitution indirecte on peut remplacer certains atomes ou groupes par d'autres suivant un ordre de succession fixe.

Ainsi les groupes CH_3, CH_2OH, COOH et SO_3H en position ortho ou para peuvent être remplacés par Br ou AzO_2. Les acides para- et orthooxybenzoïques [1]), le paracrésol [2]), la saligénine [3]), l'acide p. phénolsulfonique et l'acide o. p. phénoldisulfonique [4]), sont transformés en tribromophénol ou trinitrophénol par l'action de l'eau bromée ou de l'acide nitrique. Pour les dérivés de l'aniline [5]) et de la méthylaniline [6]) les groupes COOH

---

[1]) BENEDIKT. Ann. **199**, 128.

[2]) BAUMANN et BRIEGER. Ber. **12**, 804.

[3]) AUWERS et BÜTTNER. Ann. **302**, 133.

[4]) SCHMIDT. Ber. **11**, 852. ARMSTRONG et FIELD. Ber. **7**, 1024.

[5]) LIMPRICHT. Ann. **181**, 198. SCHMIDT. Ann. **120**, 178. ZANDER. Ann. **198**, 12.

[6]) Voir ce mémoire, 275.

Digitized by Google

et SO_3H en position ortho et para peuvent être remplacés par Br et AzO_2; en position méta ils ne sont par substitués [1]).

Un atome de brome peut être remplacé par le chlore [2]) et le chlore à son tour est remplacé par AzO_2 [3]). Amstrong p. e. a démontré que le tribromophénol est transformé par l'action de l'acide nitrique en dibromonitrophénol, puis en bromodinitrophénol, et ensuite en trinitrophénol; tandis que l'acide o. o. dichlorophénolsulfonique est transformé en 4. nitro. 2.6. dichlorophénol et ensuite en 2.4. dinitro. 6. chlorophénol, d'abord le groupe SO_3H et ensuite un atome de chlore étant remplacés par AzO_2. Aussi j'ai constaté que la 2.6. dibromométhylaniline perd du brome par chauffage avec de l'acide nitrique; il est probable qu'aussi dans ce cas un atome de brome soit remplacé par AzO_2 [4]). On voit donc que ces groupes sont remplacés l'un par l'autre dans un ordre de succession fixe, savoir COOH, SO_3H, Br, Cl, AzO_2, les dérivés nitrés étant les plus stables. Pour les dérivés du phénol on finit donc par obtenir l'acide picrique, pour les dérivés de la méthylaniline le terme final est la trinitrophénylméthylnitramine.

En comparant ces faits avec la nitration de l'acide benzoïque ou benzènesulfonique on voit la grande différence. Dans ces corps le groupe COOH ou SO_3H n'est pas remplacé par AzO_2 ou Br; aussi dans le tribromobenzène sym. on peut faire entrer un, deux ou trois groupes nitro sans que les atomes de brome soient substitués par AzO_2, quoique dans

---

[1]) Berthsen. Ann. 177, 86.

[2]) Hantsch. Ber. 30, 2334; 33, 305. Chattaway et Orton. Journ. Chem. Soc. 1901, 823.

[3]) Armstrong. Zeitschrift f. Chem. 1871, 676.

[4]) Note pendant la correction:

Récemment M. Orton (Journ. Chem. Soc. 81, 493) a démontré que le 1. nitroamino. 2. 4. 6. tribromobenzène est transformé en solution acétique en 2. 6. dibromo. 4. nitraniline par l'action de l'acide nitrique, le groupe AzO_2 ayant remplacé le brome en position para.

Digitized by Google

ce corps les groupes nitro occupent les mêmes places que dans le tribromophénol.

Je veux fixer l'attention encore sur la grande analogie du groupe CH_3 avec le groupes OH et AzH_2 en ce qui concerne la nitration et la bromation. Les groupes nitro entrent dans les places ortho et para par rapport au groupe CH_3; surtout la présence de deux ou trois groupes CH_3 en position méta facilite considérablement la bromation et la nitration dans le m. xylène et le mésitylène; aussi sait-on que la diméthylmésidine est transformée en dinitromésitylène-méthylnitramine [1]), les groupes CH_3 ayant ici la même influence qu'un groupe OH, car les groupes nitro se trouvent en position méta par rapport au $AzAzO_2CH_3$ [2]). Dans le tribromomésitylène les atomes de brome sont substitués par AzO_2 par l'action de l'acide nitrique.

Pour les dérivés du benzène contenant deux ou trois groupes OH ou AzH_2 en position méta, l'entrée des substituants dans le noyau benzénique est aussi considérablement facilitée; il suffit de citer p. e. pour les groupes CH_3 et COOH les recherches de MM. Herzig et Zeisel [3]) et de M.M. Brunner et Senhofer [4]) et de M. V. Kostanecki [5]).

Amsterdam, Avril 1902.

Laboratoire de chim. organique de l'Université.

---

[1]) Klobbie. Rec. 6, 31.

[2]) Voir aussi les recherches de M.M. Auwers, Zincke et Bamberger sur les pseudophénols.

[3]) Monatsh. d. Chem. 9, 217, 882; 10, 144, 735; 14, 376.

[4]) Monatsh. f. Chemie 1, 236; 2, 448.

[5]) Ber. 18, 3202.

Digitized by Google

Sur quelques dérivés du dichlorodinitrobenzène 1. 3. 4. 6,

PAR *M.M.* J. J. BLANKSMA et P. C. E. MEERUM TERWOGT.

A la demande de M. LOBRY DE BRUYN, M. MEERUM TERWOGT a fait plusieurs expériences, dans le but d'examiner si le p-dichlorobenzène peut être transformé sous l'influence de différents agents chimiques en ses isomères, surtout dans le dérivé méta. — Dans ce cas il était nécessaire d'avoir une méthode, qui permît de reconnaître le m. dichlorobenzène en présence du dérivé para. — Il était probable qu'on pourrait démontrer la présence d'un mélange de ces deux corps par nitration, et puis par cristallisation fractionnée des corps nitrés. Les dérivés nitrés du p. dichlorobenzène sont bien connus; cependant les derivés du corps méta n'ont encore été étudiés que peu. Nous avons donc commencé par cette recherche et nous en donnons ici les résultats.

Le m. dichlorobenzène fut préparé de la m. chloroaniline d'après la méthode de SANDMEYER, et puis nitré avec de l'acide nitrique et sulfurique d'après les indications de M.M. NIETZKI et SCHEDLER [1]).

Il suffit de chauffer pendant une heure au bain-marie en agitant de temps en temps, pour nitrer tout le m. dichlorobenzène. Le m. dichlorodinitrobenzène 1. 3. 4. 6 obtenu ainsi fond à 103°; sa constitution a été fixée par M. M. NIETZKI et SCHEDLER.

---

[1]) Ber. 30, 1665.

Digitized by Google

Ether diéthylique de la dinitrorésorcine $C_6H_2(AzO_2)_2(OC_2H_5)_2$ 4. 6. 1. 3.

M.M. Nietzki et Schedler ont démontré déjà que le m. dichlorodinitrobenzène contient deux atomes de chlore qui sont mobiles, tous les deux étant placés sous l'influence de deux groupes nitro, l'un en position ortho et l'autre en position para. On pourrait donc s'attendre à ce que le corps réagisse aussi facilement avec l'éthylate et le méthylate de sodium.

En dissolvant une mol. du m. dichlorodinitrobenzène dans de l'alcool éthylique absolu, et en ajoutant peu à peu une solution de deux atomes de Na dans de l'alcool éthylique, la solution se colore passagèrement en rouge, et on voit se former directement un précipité abondant de NaCl. En chauffant quelques minutes au bain-marie, la réaction alcaline a disparu et au refroidissement de longues aiguilles se déposent.

Filtré et lavé avec de l'eau pour le débarrasser du NaCl, le corps est pur et fond à 133°. Ce corps ne contient pas de chlore.

Analyse:

0.1905 gr. ont donné 18 c c d'Az (à 16° et 770 mm.).
Trouvé: Az 11.1; calculé p. $C_9H_{12}O_6Az_2$ 10.9.

C'est donc l'éther diéthylique de la dinitrorésorcine. Ce corps a été obtenu par M.M. Loring Jackson et Warren [1]) en traitant le tribromodinitrobenzène symétrique avec de l'éthylate de sodium, le brome se trouvant entre les deux groupes nitro étant remplacé par de l'hydrogène. Ils n'en donnent pas la constitution, cependant on le trouve dans le traité de M. Beilstein [2]) comme un dérivé de la dinitrorésorcine 2. 4. Nous avons prouvé maintenant que le corps est un dérivé de la dinitrorésorcine 4. 6, ce qu'on peut démontrer d'ailleurs par chauffage avec de l'acide chlorhydrique en tube clos (voir plus bas).

[1]) Am. Chem. Journ. 18, 172.
[2]) T. II 925 (3e Edition).

Digitized by Google

Ether diméthylique de la dinitrorésorcine
$C_6H_2(AzO_2)_2(OCH_3)_2$ 4. 6. 1. 3.

En opérant d'une manière tout analogue, mais en remplaçant seulement l'alcool éthylique par de l'alcool méthylique, on obtient le dérivé de ce dernier alcool. Lavé avec de l'eau pour le débarrasser du NaCl le corps fond à 155°; par recristallisation réitérée dans de l'alcool méthylique nous avons trouvé le pt. d. f. 157°. M.M. Loring Jackson et Warren [1]) donnent comme pt. d. f. 167°, nombre que nous n'avons pas pu atteindre. Le corps n'est pas attaqué par de l'eau bromée.

Analyse:

0.2014 gr. ont donné 21 c c d'Az (à 14° et 767 m.m.).
Trouvé: Az 12.3; calculé p. $C_8H_8O_6Az_2$ 12.3.

Le corps est exempt de chlore.

Dinitrophénylènediamine
$C_6H_2(AzO_2)_2(AzH_2)_2$.

En chauffant l'éther diméthylique pendant quatre heures en tube clos à 160° avec de l'ammoniaque alcoolique, les groupes OCH_3 sont remplacés par AzH_2. Le corps obtenu a été décrit déjà par M.M. Nietzki et Schedler [2]); il fond vers 300°.

Analyse:

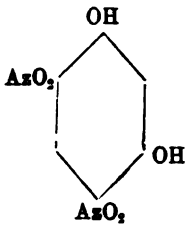
0.1050 gr. ont donné 24.6 c.c. d'Az (à 14° et 767 m.m.).
Trouvé: Az 27.8; calculé p. $C_6H_4O_4Az_4$ 28.2.

---

[1]) Am. Chem. Journ. 13, 180.
[2]) Ber. 30, 1668.

Digitized by Google

Dinitrorésorcine



En chauffant l'éther diméthylique pendant 5 à 6 heures en tube scellé à 170°—180° avec de l'acide chlorhydrique (39 %) en excès, les groupes OCH_3 sont substitués par OH, du chlorure de méthyle s'étant formé simultanément. En ouvrant le tube, ce gaz s'échappe et brûle avec une flamme frangée de vert; le tube contient de belles paillettes. En diluant l'acide chlorhydrique avec de l'eau et puis en filtrant, en lavant et en séchant, les paillettes soyeuses fondent à 212°. On peut les purifier par dissolution dans de l'alcali caustique et par précipitation par de l'acide chlorhydrique, enfin par recristallisation dans de l'alcool. Ainsi nous avons obtenu des cristaux jaunes, fondant à 215°. Le corps obtenu est la 4. ó. dinitrorésorcine, décrite par M.M. Benedikt [1]), Typke [2]) en Schiaparelli [3]). Sa constitution a été fixée par M. v. Kostanecki [4]); nos expériences sont en concordance complète avec cette formule.

Analyse:

0.1698 gr. ont donné 20.4 c. c. d'Az (à 10° et 764 m.m.)
Trouvé: Az 14.5; calculé p. $C_6H_4O_6Az_2$ 14.—.

En dissolvant cette dinitrorésorcine dans un peu de lessive et en ajoutant de l'eau bromée, on obtient directement la

---

[1]) Monatsh. der Chem. 2, 330.
[2]) Ber. 16, 553.
[3]) Ber. 16, 872.
[4]) Ber. 21, 3117 et 3121.

Digitized by Google

monobromodinitrorésorcine; recristallisée dans de l'alcool elle a un pt. d. f. de 193°.

Ce corps a été décrit déjà par M. Typke [1]). Dans ce corps le brome est donc placé entre les groupes OH.

Suivant les recherches de M. v. Kostanecki [2]) la dinitrorésorcine 4.6 pourrait donner un dérivé nitrosé. Pour le constater nous l'avons dissoute dans de la lessive de soude, puis nous avons ajouté un excès de $NaAzO_2$ et enfin de l'acide sulfurique dilué. En ajoutant ce dernier la solution se colore en rouge; des cristaux rouge brun se déposent. Recristallisés dans de l'alcool ces cristaux se décomposent au-dessus de 230°, sans fondre et avec une explosion très violente. Les cristaux sont bien solubles dans de l'eau, les acides et les alcalis, ils sont peu solubles dans de l'alcool; une solution de $FeSO_4$ est colorée en vert. On voit donc la grande analogie de ce corps avec la mononitronitrosorésorcine de M.M. de la Harpe et Reverdin [3]).

La substance décrite est donc probablement la dinitronitrosorésorcine; nous en avons eu trop peu entre les mains pour en faire une analyse.

En chauffant le m. dichlorodinitrobenzène (1 mol.) avec 4 mol. de méthylamine en solution alcoolique pendant cinq heures à 150°, les deux atomes de chlore sont remplacés par $AzHCH_3$. Au refroidissement on obtient de petits cristaux jaunes, peu solubles dans de l'alcool et de l'acide acétique. Le corps ne fond pas encore à 280°. C'est la dinitrodiméthyl. m. phénylènediamine.

Analyse:

0.1310 gr. ont donné 28 c. c. d'Az (753 m.m. à 14°).
Trouvé: Az 24.9; calculé p. $C_8H_{10}O_4Az_4$ 24.8

---

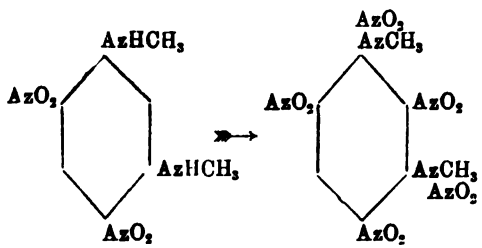
[1]) Ber. 16, 555.
[2]) Ber. 20, 3133.
[3]) Ber. 21, 1405.

Digitized by Google

En dissolvant ce corps dans de l'acide nitrique de 1.52, en chauffant un peu et en diluant ensuite peu à peu avec de l'eau, on obtient la trinitro. m. phénylènediméthyldinitramine en cristaux incolores, se décomposant à 203°, décrits déjà par M. Van Romburgh [1]).

Analyse:

0.1128 gr. ont donné 28 c. c. d'Az (751 m.m. à 14°).
Trouvé: Az 26.6; calculé p. $C_8H_7O_{10}Az_7$ 27.1.



Postscriptum.

Cette recherche était déjà achevée lorsque nous voyions dans l'Amer. Chem. Journ. 26, p. 6 (Juillet 1901), que M.M. Loring Jackson et Cohoe ont obtenu l'éther diéthylique de la dinitrorésorcine, pt. d. f. 133°, en traitant le m. dibromodinitrobenzène (1. 3. 4. 6) avec de l'éthylate de sodium; ils ont donc démontré que ce corps est un dérivé de la dinitrorésorcine 1. 3. 4. 6.

Amsterdam, Janvier 1902.

Laboratoire de chimie organique de l'Université.

[1]) Rec. 7, 4.

Digitized by Google

Sur le m. chloro. et m. bromotrinitrophénol (acide picrique m. chloré et m. bromé),

PAR *M.* S. TIJMSTRA BZN.

Lors d'une étude détaillée sur la question du mécanisme de la transformation des phénols ortho- et parahalogénés en résorcine sous l'influence de la potasse fondante, il était nécessaire entres autres, d'examiner si ces phénols halogénés s'étaient transformés peut-être d'avance, par transposition intramoléculaire, en métachloro- ou métabromophénol. La possibilité n'était pas exclue qu'il en fût ainsi, le phénol métahalogéné étant transformé ensuite en résorcine.

Pour cette raison il était par conséquent désirable d'avoir une méthode qui permît de pouvoir trouver des quantités même très petites de m. chloro- et m. bromophénol, mélangés à un de leurs deux isomères. J'ai réussi à prouver qu'en nitrant le m. chloro- et m. bromophénol au moyen d'un mélange d'acide nitrique de 1.52 et d'acide sulfurique, on obtient les dérivés trinitrés qui étaient inconnus jusqu'ici et qui, traités par du méthylate de sodium, donnent lieu à une substitution avec formation de chlorure ou bromure de sodium, tandis que les dérivés binitrés de l'o. et du p. chloro- ou bromophénol formés dans les mêmes circonstances ne présentent pas cette réaction.

Digitized by Google

On ajoute peu à peu 5 gr. de m. chlorophénol à un mélange (40 gr.) d'acide sulfurique et d'acide nitrique d'un p. sp. de 1.52. En versant le mélange dans de l'eau on obtient des cristaux jaunes qui, recristallisés dans de l'acide acétique, fondent à 119°.

Analyse:

0.1848 gr. ont donné 0.1010 gr. AgCl.
0.2100 „ „ „ 0.1120 „ „
0.1848 „ „ „ 24.6 c. c. d'Az (16° et 776.5 m.m.)
Trouvé: Cl 13.53, 13.23, Az 15.9.
Calculé p. $C_6H_2O_7Az_3Cl$: Cl 13.78; Az 15.9.

Le m. bromophénol, traité de la même manière, a donné un corps jaune, fondant à 144°.

Analyse:

0.1633 gr. ont donné 18.2 c. c. d'Az (14° à 771 m.m.).
Trouvé: Az 13.4; Calc. p. $C_6H_2O_7Az_3Br$ 13.6.

On peut remarquer ici de nouveau, que la présence d'un atome de chlore ou de brome en position méta par rapport au groupe OH ne gêne en aucune façon l'introduction de trois groupes nitro (voir les mémoires précédents de M. Blanksma).

Amsterdam, Mars 1902.

Labor. d. Chim. organ. de l'Univ.

Digitized by Google

Rectification,

PAR M. W. SPRING.

Un erreur de chiffre qui s'est malheureusement glissée dans mon article sur la densité de l'iodure cuivreux[1]), m'oblige à la rectification suivante:

Le volume moléculaire de CuI n'est pas 34.73, comme le porte mon article, mais bien 32.72. Par conséquent, la conclusion finale devra être lue comme il suit:

„Si l'on calcule, à présent, le volume moléculaire de CuI „en se servant de la densité moyenne 5.653, on obtient: „$\frac{190}{5\,653} = 33.61$ c. c.; ce volume est un peu plus grand que „celui qui se déduit de la somme des éléments: 32.72, „mais, à la vérité, beaucoup plus petit que 43.08 c. c. que „donne la densité trouvée par SCHIFF. La formation de CuI „se fait donc, probablement, avec dilatation, mais pas dans „une mesure permettant de conclure, certainement, à la „décomposition de ce corps par la compression."

---

[1]) Ce Recueil XX, p. 79.

Digitized by Google

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

L'action de l'acide sulfhydrique sur l'acide pyruvique,

PAR *M.* A. W. K. DE JONG.

Selon BÖTTINGER [1]) il se forme par l'action de l'acide sulfhydrique sur l'acide pyruvique un corps incolore $C_3H_4O_3 + C_3H_4SO_2$, qui est transformé par échauffement avec de l'acide sulfhydrique en acide thiolactique.

M. LOVÉN [2]) a constaté que ce dernier acide se forme plus facilement par réduction de l'acide pyruvique dilué, saturé avec de l'acide sulfhydrique.

Selon les recherches de BAUMANN [3]) les mercaptans s'unissent avec l'acide pyruvique selon l'équation suivante:

$$C_6H_5SH + CH_3COCOOH = CH_3 . \overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle SC_6H_5}{|}}{C}} . COOH.$$

---

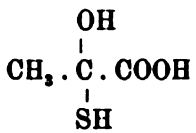
[1]) Ann. **188**, p. 325.

[2]) J. für prakt. Chem. **29**, p. 366.

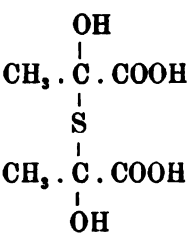
[3]) Ber. **XVIII**, p. 258.

Digitized by Google

L'acide pyruvique donnera de même avec de l'acide sulfhydrique en premier lieu un produit d'addition, dont la formule de structure sera

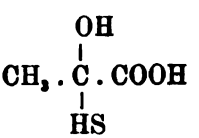


(on a constaté pour les aldéhydes et cétones des combinaisons analogues); ce corps peut donner ensuite par réduction l'acide thiolactique. Les analyses du corps incolore de Böttinger m'ont donné pour résultat, que sa formule moléculaire est $2\,C_3H_4O_3 + H_2S$, et par suite de ses propriétés je lui donne la formule de structure



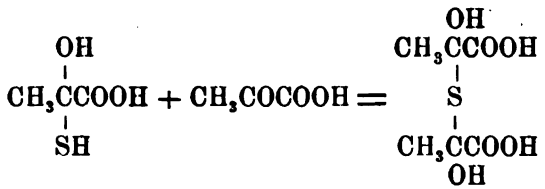
Baumann a déjà constaté que les combinaisons de l'acide pyruvique avec des mercaptans se décomposent facilement en leurs composants, et le corps incolore subit cette retransformation avec une grande facilité.

Il est évident que l'on doit interpréter la formation de ce corps ainsi, que l'acide pyruvique donne avec l'acide sulfhydrique en premier lieu le composé



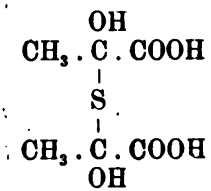
qui s'unit avec une seconde molécule d'acide pyruvique en donnant l'acide de M. Böttinger:

Digitized by Google



Je lui donne le nom d'acide α-mercaptodilactique.

L'acide α-mercaptodilactique



Quand on fait passer un courant d'acide sulfhydrique sec dans de l'acide pyruvique (dist. à 68°—73° s. u. pr. de 20 m. m.), il se forme des aiguilles minces et le liquide se solidifie presque totalement. Cette masse incolore est filtrée et lavée quelques fois avec de l'éther anhydre. On obtient de la sorte de petits fragments incolores, qui ont été séchés sur de l'acide sulfurique.

0.4645 gr. donnèrent 0.5926 gr. CO_2 et 0.2043 gr. H_2O.
0.2410 „ „ 0.3070 „ „ „ 0.1076 „ „
0.3470 „ „ selon la méthode de Carius 0.3812 gr. $BaSO_4$.

Trouvé: C 34.79, 34.74; H 4.89, 4.97; S 15.09.
Calc. pour $C_6H_{10}O_6S$: „ 34.28; „ 4.76; „ 15.23.

Le corps fond à 94° avec dégagement d'acide sulfhydrique. L'eau et l'alcool le dissolvent facilement en le scindant dans ses composants.

0.3391 gr., dissous dans l'eau, donnèrent avec du chlorhydrate de phénylhydrazine 0.5493 gr. d'hydrazone de l'acide pyruvique; la solution primitive mesura 65 c. c., le filtratum 90 c. c.

Digitized by Google

0.3097 gr., ajoutés à une solution d'acétate de plomb, donnèrent après oxydation du sulfure de plomb avec de l'acide nitrique 0.4083 gr. $PbSO_4$.

0.2553 gr. donnèrent de même 0.3426 gr. $PbSO_4$.

Trouvé: $C_2H_4O_3$ 82.5: S 13.99, 14.22.

Calculé pour $C_6H_{10}O_6S$: „ 84.—; „ 15.23.

La quantité de soufre trouvée est inférieure à celle exigée par la formule; l'acide sulfhydrique se dégage si rapidement quand le corps se dissout, que cette perte ne saurait surprendre. Sur de l'acide sulfurique le corps ne se transforme pas, mais dans une petite bouteille close il se liquéfie bientôt. Le corps est hygroscopique, et cette transformation s'explique par la présence d'une petite quantité d'eau.

Utrecht, Juillet 1902.

Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Digitized by Google

Les transformations des sels de l'acide pyruvique,

PAR *M.* A. W. K. DE JONG.

(*Deuxième Mémoire*).

Le parapyruvate (W) de baryte.

Formation de ce corps par condensation spontanée du pyruvate de baryte.

Une solution de 20 gr. de pyruvate de baryte cristallisé [1]) dans 200 gr. H_2O, versée dans une bouteille, donna après 15 jours avec de l'alcool de 99 p. 100 un précipité amorphe, et avec du chlorhydrate de phénylhydrazine l'hydrazone de l'acide pyruvique. Elle contenait comme nous verrons du métapyruvate de baryte et du pyruvate de baryte.

10 jours après un précipité s'était déposé, qui fut filtré après 5 jours, lavé etc., comme nous l'avons déjà indiqué pour le parapyruvate (W) de baryte [2]).

0.3360 gr., séchés à l'air, donnèrent après ébullition avec de l'eau 0.2381 gr. de l'hydrazone de l'acide pyruvique; la sol. prim. mesura 95 c.c. et le filtr. 115 c. c.

0.3092 gr. donnèrent 0.1877 gr. $BaSO_4$.

---

[1]) Ce Rec. XX, p. 375. Le rendement est environ de 60 %.

[2]) Ce Rec. XX, p. 373.

Digitized by Google

Trouvé: $C_3H_4O_3$ 39.—; Ba 35.70.
Calculé pour $(C_6H_6O_6Ba + 4H_2O)x$: $C_3H_4O_3$ 46.—, Ba 35.77.

Une solution aqueuse du pyruvate de baryte (1 à 100) n'a pas donné de précipité après deux mois. On voit donc que la formation spontanée du parapyruvate (W) de baryte dépend de la concentration. Quand le parapyruvate (W) de baryte était placé dans l'eau à la température ordinaire, il n'était pas possible de constater la reformation du pyruvate de baryte.

Ainsi nous avons constaté que le pyruvate de baryte se transforme en solution concentrée en parapyruvate (W) de baryte.

Formation du parapyruvate (W) de baryte par ébullition d'une solution concentrée du pyruvate de baryte.

Quand on ajoute peu à peu du pyruvate de baryte cristallisé à une petite quantité d'eau bouillante, il se dissout très facilement et, aprés l'addition d'une grande quantité de sel, un précipité blanc se dépose tout à coup. Après refroidissement on obtient une masse presque solide, qui est filtrée et manipulée comme nous l'avons indiqué ci-dessus. Il se forme aussi du métapyruvate de baryte, car la solution réagit faiblement alcaline (voir plus bas).

0.3479 gr., séchés à l'air, donnèrent après ébullition en solution aqueuse 0.2721 gr. de l'hydr. de l'ac. pyr.; la sol. prim. mesura 110 c. c., le filtr. 150 c. c.
0.3194 gr. donnèrent 0.1957 gr. $BaSO_4$.

Trouvé: $C_3H_4O_3$ 42.7; Ba 35.96.
Calculé pour $(C_6H_6O_6Ba + 4H_2O)x$: $C_3H_4O_3$ 46.—; Ba 35.77.

Cette méthode de préparation du parapyruvate (W) de baryte est la plus facile et donne le rendement le plus grand. Elle a l'avantage, que le produit ne peut pas être souillé par l'agent condensateur. Quand on fait évaporer

Digitized by Google

au bain-marie une solution diluée de pyruvate de baryte, du parapyruvate (W) de baryte se dépose de même de la solution concentrée.

Nous avons déjà vu que le parapyruvate (W) de baryte est retransformé par ébullition en solution diluée en pyruvate de baryte; il s'agit donc ici d'un état d'équilibre entre le pyruvate de baryte et le parapyruvate (W) de baryte, dépendant de la concentration.

$$(CH_3COCOO)_2Ba \underset{\text{ébullition en sol. diluée.}}{\overset{\text{ébullition en sol. concentrée}}{\rightleftharpoons}} \text{Parapyr. (W) de Ba.}$$

Le métapyruvate de baryte.

Formation par ébullition du pyruvate de baryte en solution diluée.

Berzélius [1]) a déjà observé que les sels de l'acide pyruvique se transforment par ébullition de leur solution aqueuse diluée, et il a obtenu ainsi après évaporation des sels gommeux. Il dit du sel de baryte de cette modification: „Wird die Lösung des Salzes (la modification cristallisée) erwärmt, selbst nur ganz gelinde, so hat es sein Krystallisationsvermögen verloren und trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein, welche an der Luft getrocknet, 10.33 Procent oder 2 Atome Wasser enthält, und selbst in siedendem Wasser sehr träglöslich ist''. Comme nous verrons ce sel gommeux est en grande partie un produit de transformation du métapyruvate de baryte, c. à. d. du parapyruvate (W) de baryte.

J'ai donné le nom de métapyruvate de baryte [2]) au com-

---

[1]) Pogg. Ann. 36, p. 12.
[2]) Ce Rec XXI, p. 196.

Digitized by Google

posé amorphe, que l'on obtient par l'addition d'alcool de 99 p. 100 à une solution aqueuse de pyruvate de baryte, qui a été chauffée pendant quelque temps. Le métapyruvate de baryte subissant aussi une transformation par échauffement, il vaut mieux de faire bouillir pendant une demi-heure au réfrigérant ascendant 10 gr. de pyruvate de baryte, dissous dans 150 c.c. H_2O. On obtient de cette solution par la méthode déjà indiquée [1]) le métapyruvate de baryte sous la forme d'une masse volumineuse, qui ne donne pas l'hydrazone de l'acide pyruvique.

Formation du métapyruvate de baryte par condensation spontanée du pyruvate de baryte.

Le filtratum du parapyruvate (W) de baryte, qui s'était déposé dans la solution de 20 gr. de pyr. de baryte, dissous dans 200 gr. H_2O (voir p. 299), donna après l'addition d'alcool de 99 p. 100 un précipité amorphe, qui après purification est identique à celui obtenu par échauffement d'une solution de pyruvate de baryte; ainsi le métapyruvate de baryte se forme aussi par condensation spontanée du pyruvate de baryte.

Formation du métapyruvate de baryte par condensation du pyruvate de baryte avec une petite quantité d'un agent condensateur.

On a aussi constaté que le filtratum du parapyruvate de baryte, obtenu par condensation avec une petite quantité de KCAz, KOH ou $Ba(OH_2)$, contient le métapyruvate de baryte.

---

[1]) l. c. p. 196.

Digitized by Google

Quelques propriétés du métapyruvate de baryte.

Tous ces produits ont des propriétés identiques. A l'état humide ils se dissolvent dans l'eau à la température ordinaire. Cette solution réagit faiblement alcaline, et l'addition de l'acétate de plomb comme aussi du nitrate d'argent donne un précipité amorphe. Elle ne donne pas l'hydrazone de l'acide pyruvique.

Transformation du métapyruvate de baryte en pyruvate de baryte par ébullition en solution aqueuse.

Quand on fait bouillir une solution aqueuse du métapyruvate de baryte, la formation du pyruvate de baryte [1]) peut être facilement constatée. Le pyruvate de baryte se transformant aussi par ébullition en métapyruvate de baryte, il est clair qu'il s'agit ici d'un état d'équilibre entre le pyruvate et le métapyruvate de baryte, dépendant de la concentration.

$$(CH_3COCOO)_2Ba \underset{\text{ébullition en sol. diluée}}{\overset{\text{ébullition en sol. concentrée}}{\rightleftharpoons}} \text{Métapyr. de Ba.}$$

Aussi à la température ordinaire le métapyruvate de baryte se transforme partiellement en solution après quelques jours en pyruvate de baryte.

Transformation du métapyruvate de baryte par dessiccation. La modification gommeuse (de Berzélius) du pyruvate de baryte.

Quand le métapyruvate de baryte est séché entre du papier buvard, il devient gommeux en diminuant fortement son volume (il contient toujours quelques particules amorphes).

---

[1]) Ce Rec. XXI, p. 196.

Digitized by Google

0.1667 gr. (obtenus par ébull.)	donnèrent	0.1072 gr. $BaSO_4$
0.3214 „ „ „ „	„	0.2065 „ „
0.3241 „ (obtenus par cond. spontanée)	„	0.2030 „ „
0.2824 „ „ „ „ „	„	0.1766 „ „
0.2145 gr. (obt. par cond. avec $Ba(OH)_2$)	„	0.1339 „ „

Trouvé: Ba 37.81. 37.74, 36.84, 36,79, 36.69.

On voit par ces analyses que le produit obtenu du métapyruvate de baryte, formé à son tour du pyruvate de baryte par ébullition de sa solution aqueuse, donne 1 % de Ba de plus que ceux, obtenus spontanément ou par condensation avec $Ba(OH)_2$. Mais nous avons déjà vu, que la transformation du pyruvate de baryte par ébullition de sa solution aqueuse va plus loin, et ainsi ce produit peut contenir une impureté. Les produits gommeux, obtenus du métapyruvate de baryte, formé par ébullition et par condensation avec $Ba(OH)_2$, sont colorés en jaune, celui obtenu du métapyruvate formé spontanément est incolore.

Le pyruvate de baryte se transformant par ébullition ou spontanément en métapyruvate de baryte, qui par dessiccation donne ce corps gommeux, il est facile à comprendre que la modification gommeuse (de Berzélius) du pyruvate de baryte contiendra aussi ce corps.

Pour obtenir ce sel gommeux de Berzélius on a fait bouillir pendant 2 heures une solution de pyruvate de baryte (1 à 20) au réfrigérant ascendant. Du carbonate de baryte se déposa. La solution donna encore un précipité considérable de l'hydrazone de l'acide pyruvique. Cette solution évaporée sur de l'acide sulfurique donna après quelque temps un précipité amorphe, qui est en grande partie soluble dans l'eau bouillante et qui selon ses propriétés est du parapyruvate (W) de baryte. La solution déjà évaporée en grande partie donna encore un précipité considérable de l'hydrazone de l'acide pyruvique. Ensuite elle se solidifia et devint tout à fait gommeuse, colorée en jaune.

0.3142 gr. du corps, séché à l'air, donnèrent 0.2025 gr. $BaSO_4$.
0.3300 gr. donnèrent 0.2121 gr. $BaSO_4$.

Trouvé: Ba 37.90, 37.79.

Digitized by Google

Ce corps, comme aussi les produits obtenus du métapyruvate de baryte par dessiccation, se dissout par ébullition avec de l'eau et cette solution donna un précipité considérable de l'hydrazone de l'acide pyruvique.

Les dosages de la quantité d'acide pyruvique, formée par cette décomposition, ont donné les résultats suivants.

Préparation	Quantité	Hydr. de l'ac. pyr.	Sol. prim.	Filtratum	% d'ac. pyr.
du métapyr. de Ba (ébullition)	0.3180 gr.	0.2060 gr.	80 c.c.	110 c.c.	35.5
du „ „ (spontanément)	0.3091 „	0.2401 „	80 „	115 „	41.5
du „ „ ($Ba(OH)_2$)	0.3120 „	0.2227 „	75 „	110 „	38.—
la modific. gom. de Berzélius	0.3472 „	0.2553 „	90 „	130 „	39.5
„ „ „ „ „	0.2975 „	0.2227 „	65 „	100 „	39.5

Il était probable, que les composés contiendraient l'acide parapyruvique (W). La formation de ces corps pouvant exercer une grande influence sur la quantité de l'eau de cristallisation, on a placé tous les produits dans de l'eau froide, espérant qu'ils reprendraient ainsi l'eau qui leur manque.

Le corps gommeux de Berzélius fut pulvérisé et placé dans de l'eau; la solution donna après 24 heures l'hydrazone de l'acide pyruvique; donc il se trouvait encore dans le produit du pyruvate de baryte non altéré. Après extraction avec de l'eau, jusqu'à ce que le filtratum ne donnât plus l'hydrazone de l'acide pyruvique, on obtint un produit amorphe, qui ne donna plus l'hydrazone de l'acide pyruvique à la température ordinaire.

Les autres produits gommeux devinrent aussi amorphes en séjournant dans l'eau. Les analyses de ces corps amorphes ont donné les résultats suivants.

0.1139 gr. (obtenus du sel gommeux de Berzélius) donnèrent 0.0685 gr. $BaSO_4$.

0.3351 gr. (obtenus du métapyr. de Ba (ébullition)) donnèrent 0.2073 gr. $BaSO_4$.

Digitized by Google

0.3235 gr. (obtenus du métapyr. de Ba ($Ba(OH)_2$)) donnèrent 0.1963 gr. $BaSO_4$.

Trouvé: Ba 35.36, 36.27, 35.67.

Calculé pour $(C_6H_6O_6Ba + 4H_2O)_x$: Ba 35.77.

Il est donc évident, que le métapyruvate de baryte se transforme par dessiccation en parapyruvate (W) de baryte, et que la modification gommeuse (de Berzélius) du pyruvate de baryte est en grande partie du parapyruvate (W) de baryte, et qu'il contient aussi du pyruvate de baryte. Comme les déterminations quantitatives, mentionnées ci-dessus, l'indiquent, l'état gommeux du corps est accompagné d'une diminution de l'eau de cristallisation.

Cette transformation du métapyruvate de baryte par dessiccation fait présumer, que ce sel est le produit intermédiaire de la synthèse du parapyruvate (W) de baryte, formé du pyruvate de baryte.

Nous avons vu cependant que ces deux composés se forment toujours tous les deux, quand la concentration de la solution du pyruvate de baryte est suffisante, et que le parapyruvate (W) de baryte ne se dépose pas d'une solution suffisamment diluée, tandis que cette solution contient encore le métapyruvate de baryte.

Ainsi le pyruvate de baryte se transforme, quand la concentration de la solution augmente (soit par ébullition, soit par condensation spontanée ou par un agent condensateur), de la manière suivante:

$(CH_3COCOO)_2$ Ba ⟹ Métapyr. de Ba ⟹ Parapyr. (W) de Ba.

Il est facile à prévoir, que le parapyruvate de baryte se retransformera par échauffement en solution diluée en métapyruvate de baryte, qui donne à son tour le pyruvate de baryte. Mes dosages de la quantité de pyruvate de baryte, obtenue par la décomposition du parapyruvate (W) de baryte, m'ont donné ce résultat, que quand on ajoute, tout de suite après la dissolution du parapyruvate (W) de baryte dans de l'eau bouillante, du chlorhydrate de phénylhydra-

Digitized by Google

zine à la solution refroidie, les quantités d'hydrazone de l'acide pyruvique sont moindres que celles exigées par la théorie. C'est aussi la raison pour laquelle j'ai fait bouillir, comme je l'ai déjà mentionné, la solution encore $^1/_4$ à $^1/_2$ heure, et il est bien possible que les différences entre les déterminations quantitatives d'un produit soient dues à la durée de l'ébullition.

Ainsi nous avons constaté qu'il s'agit dans la solution aqueuse du pyruvate de baryte de l'état d'équilibre suivant:

$$\text{Pyruvate de Ba} \underset{b}{\overset{a}{\rightleftarrows}} \text{Métapyruvate de Ba} \underset{b}{\overset{a}{\rightleftarrows}} \text{Parapyr. (W) de Ba.}$$

a. Cette transformation a lieu, soit par ébullition, soit par condensation spontanée ou par un agent condensateur en solution de plus en plus concentrée.

b. Cette transformation a lieu par ébullition en solution de plus en plus diluée.

Appendice.

Le sel de plomb de l'acide pyruvique.

Comme M. Wolff [1]) l'a déjà indiqué, le sel qui se dépose des solutions diluées de l'acétate de plomb et de l'acide pyruvique n'est pas le sel de plomb de l'acide pyruvique, mais d'un produit de transformation de cet acide.

On se procure facilement le sel de plomb de l'acide pyruvique en ajoutant à la température ordinaire à 10 c.c. d'acide pyruvique (dist. 50—90° s. u. pr. d. 20 m.m.) 10 c.c. d'une solution saturée d'acétate de plomb. Le sel se dépose sous forme d'une croûte d'aiguilles. Le filtratum donne de nouveau par l'addition de 10 c.c. de la solution d'acétate de plomb un précipité d'aiguilles. Les analyses du sel, lavé quelques

[1]) Ann. 305, p. 160.

Digitized by Google

fois avec de l'eau et ensuite séché à l'air, m'ont fourni les chiffres suivants.

0.3517 gr. donnèrent 0.2663 gr. $PbSO_4$.
0.3361 gr. „ par l'addition d'une solution de nitrate de phénylhydrazine 0.2743 gr. d'hydrazone de l'acide pyruvique; la sol. prim. mesura 60 c.c., le filtr. 80 c.c.
0.3129 gr. donnèrent de même 0.2540 gr. d'hydrazone; la sol. prim mesura 80 c.c., le filtr. 110 c.c.

Trouvé: Pb 51.64; $C_3H_4O_3$ 42.5, 43.5.
Calculé pour $C_3H_3O_3)_2Pb + H_2O$: Pb 51.76; $C_3H_4O_3$ 44 —.

La combinaison de l'acide pyruvique et du bisulfite d'ammonium.

L'addition en quantités de 90 c.c. d'une solution de bisulfite d'ammonium, contenant 45 gr. $(AzH_4)HSO_3$, à 50 gr. d'acide pyruvique (dist. 50°—90° s. u. pr. d. 20 m.m.), se trouvant dans un bain refroidissant, donna une solution qui, placée sur de l'acide sulfurique, cristallisa après quelque temps en forme d'aiguilles groupées en sphères. Cette combinaison donne avec le chlorhydrate de phénylhydrazine tout de suite l'hydrazone de l'acide pyruvique.

0.3590 gr., séchés sur de l'acide sulfurique, donnèrent 0.2628 gr. CO_2 et 0.1682 gr. H_2O.
0.6873 gr. donnèrent, après oxydation avec du chlorate de potassium et de l'acide chlorhydrique, 0.8572 gr. $BaSO_4$.

Trouvé: C 19.97; H 5.22; S 17.13.
Calculé pour $C_3H_4O_3 + (AzH_4)HSO_3$: C 19.74; H 4.81; S 17.11.

Le sel est hygroscopique.

La combinaison du pyruvate d'ammonium et du bisulfite d'ammonium.

Quand on ajoute à 50 gr. d'acide pyruvique (dist. 50°—90° s. u. pr. d. 20 m.m.), neutralisés par l'addition en une

Digitized by Google

fois de 36 gr. de carbonate d'ammonium, 90 c.c. de la solution de bisulfite d'ammonium déjà mentionnée, on obtient après évaporation de la solution sur de l'acide sulfurique des aiguilles microscopiques, donnant l'hydrazone de l'acide pyruvique.

0.6742 gr., séchés à l'air, donnèrent 0.4093 gr. CO_2 et 0.3911 gr. H_2O.
0.4147 gr. donnèrent 0.2546 gr. CO_2 et 0.2505 gr. H_2O.
0.6500 gr. donnèrent après oxydation avec du chlorate de potassium et de l'acide chlorhydrique 0.6807 gr. $BaSO_4$.

Calculé pour $C_3H_3O_3(AzH_4) + (AzH_4)HSO_3 + H_2O$:

C 16.20; H 6.32; S 14.43.

Trouvé: C 16.55, 16.74; H 6.58, 6.72; S 14.38.

Digitized by Google

Dérivés formaliques ou méthyléniques des oxyacides II[1]),

PAR *M.M.* C. A. LOBRY DE BRUYN ET W. ALBERDA VAN EKENSTEIN.

En continuant nos recherches sur les dérivés méthyléniques des oxyacides, nous avons pu compléter et étendre les résultats décrits déjà.

---

[1]) Ce Rec. **20**, 331 (1901). Après la publication de la première communication M. L. HENRY a eu l'obligeance d'appeler notre attention sur une „notice préliminaire" intitulée: „Sur une nouvelle classe d'éthers; le lactate de méthylène" parue dans le Bull. Acad. Belg. **29**, 219 (1895) (voir aussi C. R. **120**, 333). M. H. décrit dans cette note la préparation et les propriétés du même dérivé de l'acide lactique. dont nous avons eu une petite quantité entre les mains. Il l'a donc obtenu avant nous et cela en chauffant ensemble à 100° de l'acide libre et du trioxyméthylène, le rendement étant environ un tiers. Nous regrettons beaucoup de ne pas avoir eu connaissance du contenu de cette notice; notre erreur est expliquée en partie par le fait, que cet éther de l'acide lactique n'a pas été inséré dans le Supplément du „BEILSTEIN" comme dérivé de cet acide, mais signalé p. 469 comme dérivé du formaldéhyde.

M. HENRY nous fait remarquer encore qu'avant lui en 1888 M. LEIPEN (Mon. **9**, 45) a préparé l'homologue supérieur de son lactate de méthylène, à savoir le lactate d'éthylidène.

Il faut également considérer les chloralides de M. WALLACH (Ann. **193**, 1), découvertes par STÄDELER, comme appartenant à cette classe d'éthers.

M. GUYE a préparé le formaloxybutyrate, en suivant la voie indiquée par M. HENRY pour l'acide lactique (Bull. **15**, 496); le p. d'ébull. donné par lui est plus bas que celui trouvé par nous (voir p. 318).

Digitized by Google

En premier lieu il est à remarquer, que nous avons pu améliorer assez notablement le rendement en remplaçant le chloroforme par du benzéne lors de l'échauffement de l'acide avec le trioxyméthylène. Evidemment il s'agit ici d'une influence du dissolvant tel quel, qui lui-même ne prend pas part à la réaction.

En second lieu il a été prouvé que, lors de l'action de la phénylhydrazine, les dérivés formaliques (contrairement à ce que nous avions présumé l. c. p. 335) sont décomposés, de sorte que les phénylhydrazides des acides et de la formalhydrazone (ou plutôt un mélange soluble dans de l'alcool) prennent naissance.

Avant de décrire nos expériences ultérieures il faut que nous rappellions une étude de M. Sternberg, parue après la publication de notre mémoire [1]). Ce chimiste a obtenu, indépendamment de nous, les dérivés formaliques des acides d-tartrique et citrique, en faisant réagir le trioxyméthylène ou le paraformaldéhyde sur ces acides, soit tel quel, soit en présence de l'acide sulfurique ou (pour l'acide citrique) de l'acide chlorhydrique concentrés.

Acide d-tartrique.

En substituant le benzène au chloroforme (par tube 10 gr. de l'acide, 6 gr. de trioxyméthylène et 40 à 50 c. m. c. de benzène, chauffés à 140° à 150° pendant 2 h.), le rendement en dérivé biformalique est élevé jusqu'à 30 à 40 %. L'on n'a qu'à distiller la solution benzénique et à recristalliser promptement le résidu dans de l'eau chaude, pour l'obtenir pur.

L'application de la méthode de M. Sternberg est pourtant dans ce cas préférable à la nôtre.

Une détermination ébullioscopique du poids mol. dans l'éther (que nous devons à l'obligeance de M. W. Ringer) a démontré que la formule du dérivé biformalique est monomoléculaire, donc égale à $C_6H_6O_6$.

[1]) Pharm. Zt. 46, 1003, 1004, 1015.

Digitized by Google

L'élévation du p. d'éb. d'une solution de 0.324 gr. dans 33.0 gr. d'éther est égale à 0°.131 ; trouvé M = 152 ; calc. 174.

En répétant les expériences provisoires avec de la phénylhydrazine, nous avons prouvé que cette base décompose la substance. 1 Gr., porté dans 2.5 gr. (4 mol.) de phénylhydrazine pure, et abandonné à lui-même à la température ordinaire pendant 10 à 12 heures, se transforme dans la bis-phénylhydrazide de l'acide tartrique de M.M. E. Fischer et Passmore [1]), fondant à 240° [2]); 1.65 gr. (calc. 1.85 gr.) en ont été recueillis par filtration et lavage à l'alcool.

0.1866 gr. ont donné 26.1 c.m.c. d'Az (12° et 766 m.m.).
Trouvé: 16.5; calc. p. $C_{16}H_{18}Az_4O_4$ 17.0 % d'Az.

Le liquide alcoolique filtré fut porté à un volume de 50 c m.c.; il abandonnait à l'évaporation, outre un peu de phénylhydrazide tartrique, un liquide qui était de la formalphénylhydrazone. 2.5 C.m.c. de cette solution, traités par de la phloroglucine et de l'acide chlorhydrique, ont donné 0.079 gr. de formalphloroglucine au lieu de 0.078.

Le dérivé diformalique de l'acide tartrique s'est donc décomposé d'après l'équation:

$$C_6H_6O_6 + 4\ C_6H_5 . Az_2H_3 = [C_6H_5AzH . AzHCO . CHOH .]_2 + 2\ C_6H_5AzH . AzCH_2 + 2\ H_2O$$

Les dérivés biformaliques des acides anti- et r-tartriques, traités par de la phénylhydrazine de la manière décrite ci-dessus, font naître également les bis-phénylhydrazides sous forme de feuillettes soyeuses presque incolores, tandis que de la formalphénylhydrazine liquide se forme simultanément.

La bis-phénylhydrazide de l'acide antitartrique fond à 245°.

0.1127 gr. ont donné 17.1 c.m.c. d'Az (18°, 751 m.m.)
Trouvé: 17.3; calc. p. $C_{16}H_{18}O_4Az_4$ 17.0 % d'Az.

Celle de l'acide racémique fond à 220°.

[1]) Ber. **22**, 2734; Bulow. Ann. **236**, 195.

[2]) Le p. d. fus. de 220°, donné p. 335 du premier mémoire, est une faute d'écriture; il appartient à la phénylhydrazide de l'acide racémique.

Digitized by Google

Nous avons encore réussi à obtenir à l'état cristallisé les dérivés monoformaliques des acides d- et l-tartriques, racémique et antitartrique; ils sont bibasiques. Le premier est probablement identique à la substance dont M.M. Henneberg et Tollens et M.M. Weber et Tollens ont eu une petite quantité [1]) entre les mains. Tous se forment simultanément avec les dérivés diformaliques; comme ils sont plus solubles dans l'eau et moins solubles dans les dissolvants organiques (benzène, chloroforme) que ces derniers, on peut les séparer aisément les uns des autres. Ils sont présents dans les liquides-mères des dérivés diformaliques, obtenus d'après M. Sternberg. Si l'on fond p.e. ensemble les acides tartriques et du trioxyméthylène et qu'on mélange ensuite prudemment, à une température d'env. 60°, la masse obtenue avec de l'acide sulfurique concentré, et en diluant enfin par de la glace pulvérisée, on peut séparer les nouveaux produits des dérivés diformaliques en épuisant au moyen de benzène. Le liquide qui reste, neutralisé par du carbonate de baryte et filtré, contient des sels de baryte solubles. La solution aqueuse, évaporée au bain-marie, abandonne continuellement du tartrate de baryte et du formaldéhyde [2]). Ceci fini, le liquide filtré concentré dépose un sel de baryte stable [rendement 20 à 25 %]; sa solution, décomposée par la quantité calculée d'acide sulfurique, filtrée et évaporée au bain-marie, abandonnait des cristaux, qui constituent un dérivé monoformalique:

$$\begin{array}{l} HOOC.CH\text{———}CH.COOH. \\ \qquad\quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad\;\; O.CH_2.O \end{array}$$

Quelques propriétés de ces isomères sont réunies dans le tableau suivant:

[1]) Ann. **292**, 53; **299**, 335.

[2]) Il s'agit ici évidemment du dérivé monoformalique monobasique

$$\begin{array}{l} OC\text{-}\;\text{—}\;CH.CHOH.COOH. \\ \;\;| \qquad\quad\;\; | \\ \;\;O.CH_2.O \end{array}$$

La solution froide se décompose également à l'évaporation.

Digitized by Google

Dérivés monoformaliques des acides tartriques.

	ac. d. tart.	ac. l. tart.	ac. racém.	ac. antitart.
p. d. fus.	160°	159—161°	148°	135°
$[\alpha]_D$	— 73° [1])	+ 73°	—	—
sel de Ba.	2 aq.	2 aq.	2 aq.	amorphe.
	aiguilles soyeuses		cristaux compacts.	
solub. du sel de Ba à 17°.5	55 m.gr. sur 10 gr. d. l. solution	53 m.gr.		
$[\alpha]_D$ (sol de 0.4 %)	— 33°	+ 33°		

Analye de l'acide monoformal-d-tartrique.

0.150 gr. ont donné 0.203 gr. CO_2 et 0.052 gr. H_2O.
Trouvé: C 36.9, H 3.85; calc. p. $C_5H_6O_6$ C 37.0, H 3.7.

Au titrage 0.100 gr. exigèrent 12.2 c.m.c. d'un alcali à $^1/_{10}$ n., ce qui correspond à un poids mol. de 164; on calcule p. $C_5H_6O_6$ 162.

0.200 gr. du sel de baryte ont perdu (à 120°) 0.022 gr. H_2O et ont donné 0.1395 gr. $BaSO_4$.
Trouvé 11 % H_2O et 41.05 % Ba.
Calculé pour $C_5H_4O_6Ba$. 2 aq. 10.9 H_2O et 41.13 Ba.

Comme M M. Weber et Tollens nous avons constaté, que le dosage du groupe formal dans ces dérivés au moyen de phloroglucine ne donne pas de résultats satisfaisants. On peut obtenir pourtant des nombres concordants en substituant la résorcine à la phloroglucine. Si l'on dissout un léger excès de résorcine dans de l'acide chlorhydrique concentré, et qu'on évapore à siccité, la transformation en formalrésorcine insoluble et en acide tartrique a été complète, de sorte qu'on peut peser la première. 100 M.gr. de l'acide monoformal-d-tartrique ont donné 78 m.gr. de formalrésorcine, calc. 75.5 m.gr., et 100 m.gr. du sel de baryte ont donné 35 m.gr., calc. 36 m.gr. [100 m.gr. de monoformal-l-tartrate de baryte ont donné 36 m.gr.].

---

[1]) Solution aqueuse de 0.8 %. M.M. Henneberg et Tollens donnent un p. d. fus. de 138°—140° pour une substance $C_5H_6O_6 + ^1/_2 H_2O$.

Digitized by Google

Les sels de sodium, de calcium et d'argent de l'acide formal-d-tartrique cristallisent également très bien.

Le dérivé de l'acide racémique a été obtenu également en faisant cristalliser un mélange de quantités égales des acides monoformal-d-et-l-tartrique.

Il est à remarquer encore, qu'en abandonnant à lui-même un mélange d'acide tartrique, de formaline et d'acide sulfurique concentré pendant six semaines, la solution tourne à gauche; le sel de baryte de l'acide formaltartrique a pu être isolé. Sans acide sulfurique la rotation à droite augmente au contraire.

Il est donc probable que l'éther de méthylène soit formé dans ces circonstances; par addition d'eau il se scinde en ses composants.

Acide malique. Dans notre première communication nous avons décrit un produit liquide qui, d'après l'analyse, était un dérivé monoformalique, mais qui d'après le titrage devait contenir, outre l'éther acide, un corps neutre. Nous avons réussi maintenant à séparer ces deux isomères au moyen de chloroforme (qui dissout le premier) ou de benzène (qui dissout le corps neutre), et à obtenir ainsi ce dernier qui est le vrai malate de méthylène, distillable à pression réduite [1]). 100 M.gr. ont donné 97 m.gr. de formalphloroglucine au lieu de 96; 100 m.gr. des deux isomères, chauffés avec un excès d'une lessive à $^1/_{10}$ n., en neutralisent la même quantité de 14.2 c.m.c. au lieu de 14.5; le dérivé acide, titré à froid, en neutralise d'abord la moitié.

La quantité des deux isomères était trop restreinte pour en faire une étude ultérieure; nous avons constaté seulement que l'$[\alpha]_D$ du dérivé neutre [sol. méth. alc. de 1 %] est à peu près $-3°$ et que, traité avec de la phénylhydrazine, il donne la bisphénylhydrazide de l'acide malique [2]), fondant à $\pm$ 220°.

---

[1]) Si l'on fait emploi d'acide sulfurique, comme agent condensateur, on obtient le dérivé monobasique seul.

[2]) Ann. 236, 195; Ber. 22, 2734.

Digitized by Google

Le dérivé de l'acide lactique n'a plus été étudié par nous, vu l'examen détaillé que lui a voué M. Louis Henry [1]): celui de l'acide citrique peut être obtenu très facilement par la méthode, décrite par M. Sternberg.

Outre le dérivé triformalique huileux de l'acide saccharique, décrit déjà (l.c.p. 340), on peut préparer aisément [en fondant ensemble la lactone et du trioxyméthylène et en introduisant le produit dans de l'acide sulfurique] un dérivé diformalique qui, recristallisé dans de l'éther, fond à 103°. 100 M.gr. ont donné 110 m.gr. de formalrésorcine; on calcule pour $C_8H_{10}O_8$: 113; son $[\alpha]_D$ [sol. méth. alc. de 0.4 %] = + 102°. La substance est neutre; mise dans de l'eau sa réaction devient acide. Saponifiée prudemment par une lessive diluée et acidulée, les dérivés tri- et diformaliques se transforment dans le dérivé monoformalique de M.M. Henneberg et Tollens [2]); ce dernier se sépare également sous forme de beaux cristaux du liquide-mère de la préparation du dérivé diformalique, abandonné à lui-même.

Pour le dosage du nombre des groupes formal la résorcine est aussi préférable à la phloroglucine; 100 m.gr. ont donné 52 m.gr.; on calcule pour $C_7H_8O_7 + H_2O$: 55 m.gr., pour $C_7H_8O_7$: 59.8 m.gr.

Nous avons préparé encore un certain nombre de dérivés méthyléniques nouveaux en partant des oxyacides suivants.

9. Acide phénylglycolique. On obtient facilement un rendement de ± 60 % en dérivé formalique en chauffant ensemble à ± 150° pendant 2 h. en tube clos un mélange de 10 gr. de l'acide, 4 gr. de trioxyméthylène et ± 30 c.m.c. de benzène. Il est préparé pourtant plus facilement encore en fondant ensemble l'acide et le trioxyméthylène pendant 1½ h. et en extrayant la masse fondue par du benzène. A l'évaporation celui-ci laisse un liquide huileux qui, distillé

[1]) Voir la note p. 310. Bülow. Ann. 236, 195; Fischer et Passmore. Ber. 22, 2734.

[2]) Ann. 292, 44.

Digitized by Google

à une pression de 27 m.m., passe à environ 157° et à la pression ordinaire à 223°; son p.d.f. est de 20°, le p. spéc. à 17°.5 = 1.205. Il est neutre.

Analyse élémentaire:

0.1986 gr. ont donné 0.092 gr. H_2O et 0.478 gr. CO_2.
Trouvé: C. 65.65, H. 5.15; calc. p. $C_9H_8O_3$ C 65.85, H 4.87.

0.100 Gr. ont donné 0.088 gr. de formalphloroglucine; calculé 0.085; 0.200 gr., chauffés avec un excès d'un alcali à $^1/_{10}$ norm., en ont neutralisé 12.4 c.m.c.; poids mol. trouvé 162, calc. 164. Il s'agit donc ici de la substance

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH\text{———}CO. \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \quad\;\; O\,.\,CH_2\,.\,O \end{array}$$

En la mettant en contact avec un excès de phénylhydrazine on obtient la phénylhydrazide de l'acide phénylglycolique, p. d. fus. 182° [1]).

10. Acide trichlorolactique. Le dérivé monoformalique de cet acide est préparé facilement en le chauffant en tube clos avec du trioxyméthylène et du benzène à 150° pendant 2 h. Le benzène abandonne à l'évaporation un corps cristallin neutre qui, recristallisé dans de la benzine (p. d'éb. ± 60°), fond à 32°, et bout à env. 162° sous une pression de 15 m.m.

0.200 Gr. en ont donné 0.135 gr. de formalphloroglucine, tandis que pour un dérivé monoformalique on calcule 0.140 gr.

0.100 gr. ont donné 0.206 gr. AgCl.
Trouvé: 51.2; calculé p. $C_4H_3O_3Cl_3$ 51.8 % Cl.

Porté dans de la phénylhydrazine ce corps se transforme en une phénylhydrazide qui, recristallisée dans de l'alcool, fond à 180°.

Trois acides oxybutyriques ont été examinés également. La méthode de préparation est la même que dans le cas de l'acide trichlorolactique.

---

[1]) Reissert et Kayser, B. 23, 3705.

Digitized by Google

11. Ac. α-oxybutyrique. Le dérivé monoformalique est un liquide mobile, d'une odeur agréable, un peu soluble dans l'eau, ne se solidifiant pas à — 10°, distillant à 164° sous pression ordinaire [1]); son poids spéc. est de 1.085 à 17° [2]).

0.100 Gr. ont donné 0.118 gr. de formalphloroglucine; on calcule pour $CH_3 . CH_2 . \underset{\underset{O}{|}}{CH} — \underset{\underset{O}{|}}{CO}$ $O . CH_2 .$ 0.120 gr. La phénylhydrazide obtenue fond à 135°.

12. Ac. β-oxybutyrique. Le dérivé monoformalique est un liquide moins mobile que son isomère, peu soluble dans l'eau; ses constantes physiques sont toutes plus élevées que celles du dérivé de l'α-oxyacide. Il se solidifie au refroidissement et fond à + 9°; pt. d'éb. 190° à pression ordinaire; p. spéc. = 1.135 à 17°.

0.110 Gr. ont donné 0.136 gr. de formalphloroglucine au lieu de 0.132. La phénylhydrazide obtenue fond à 145°.

Les différences frappantes entre les deux isomères seront dues sans doute au fait, que le dérivé de l'α-oxyacide contient un anneau de cinq atomes, tandis que celui du β-oxyacide en contient un de six atomes, sa constitution étant: $CH_3 . \underset{\underset{O}{|}}{CH} . CH_2 . \underset{\underset{O}{|}}{CO}$.
$O . CH_2 —$

13. Ac. α-oxyisobutyrique. La combinaison monoformalique est un liquide mobile à odeur agréable, ressemblant celle du menthol. Elle est un peu soluble dans l'eau, ne se solidifie pas à — 10° et distille à 142° à pression ordinaire; son p. spéc. est de 1.064 à 17°. 0.104 Gr. ont donné 0.126 gr. au lieu de 0.123 gr. de formalphloroglucine. 0.102 Gr., chauffés avec 15 c.m.c. d'une lessive à $^1/_{10}$ n.,

---

[1]) M. Guye donne 108°; ce nombre nous paraît trop bas.

[2]) Nous nous sommes servis dans ce cas comme dans les autres de la méthode à suspension. Le p. spéc. des solutions aqueuses de NaCl ou de $MgCl_2$, qui servaient comme liquides équidenses, fut déterminé au moyen d'un picnomètre.

Digitized by Google

en ont neutralisé 9.0 c.m.c.; on trouve par conséquent comme p. mol. 114; calc. p. $C_5H_8O_3$ 116.

La phénylhydrazide obtenue fond à 150°; Reissert et Kayser [1]) donnent 151°—152°.

L'on voit que les constantes physiques de ce corps s'approchent de celles du dérivé de l'acide α-oxybutyrique, tout en étant un peu plus basses. Aussi contient-il un anneau de cinq atomes, sa constitution étant $(CH_3)^2 . C\text{———}CO$.
$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad O . CH_2 . O \end{array}$$

Le lactate d'éthylidène de M. Leipen [2]), qui a la constitution $CH_3 . CH\text{———}CO$, est isomère aux substances
$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad O . CH(CH_3) . O \end{array}$$
qui viennent d'être décrites; il a un point d'ébullition (151° à la pression ordinaire), situé entre ceux des dérivés des acides α-oxyiso- et α-oxybutyrique.

14. Acide mucique. Nous avons remarqué dans notre premier mémoire que nous n'avions pas réussi à obtenir de dérivé formalique de cet acide, résultat attribué alors à son insolubilité. Cependant si l'on fond la lactone de l'acide avec du trioxyméthylène et qu'on traite la masse obtenue (d'après Sternberg) avec de l'acide sulfurique concentré, à la température ordinaire, on peut épuiser par de l'éther du liquide, obtenu en diluant le produit par de la glace pulvérisée, une substance qui, recristallisée dans l'éther, fond à 160°. Elle constitue le dérivé diformalique, isomère à celui de l'acide d-saccharique, décrit p. 316; le dérivé triformalique huileux se forme simultanément, mais en quantité très petite. 100 M.gr. du premier ont donné 115 m.gr. de formalrésorcine; on calcule pour le dérivé diformalique $C_8H_{10}O_8$ 113 m.gr.

En le saponifiant prudemment avec une lessive diluée on peut obtenir, outre de l'acide mucique, un nouveau corps,

---

[1]) Ber. 22, 2927.

[2]) Mon. 9, 45.

Digitized by Google

le dérivé monoformalique, cristallisant très bien de sa solution aqueuse et contenant de l'eau de cristallisation (probablement une mol.). Il fond à 175°, et à 192° quand il a été préalablement séché. 100 M.gr. ont donné 49 m.gr. de formalrésorcine; calculé pour $C_7H_{10}O_3 + H_2O$ 55 m.gr.

Amsterdam, Juin 1902.

Digitized by Google

Sur quelques dérivés du chlorodinitrobenzène 1. 3. 4,

PAR M. J. J. BLANKSMA.

Par les recherches de M. LAUBENHEIMER [1]) il a été démontré que le chlorodinitrobenzène 1. 3. 4 contient un groupe nitro (3) mobile, qui peut être remplacé par O H, Az H_2 ou Az H C_6 H_5. Dans un mémoire précédent [2]) j'ai prouvé que ce corps réagit aussi facilement avec de la méthylamine et de l'éthylamine. Le corps réagit avec la même facilité avec du méthylate et de l'éthylate de sodium, le groupe AzO_2 (3) étant remplacé par OCH_3 et OC_2H_5. J'ai préparé ces corps, dont j'ai obtenu encore quelques dérivés.

En dissolvant le chlorodinitrobenzène (une mol.) dans de l'alcool méthylique absolu, et en ajoutant un atome de Na en solution méthylalcoolique, du nitrite de sodium se dépose bientôt, tandis que, après quelque temps de repos l'éther méthylique du 5. chloro. 2. nitrophénol se sépare. Lavé avec de l'eau pour le débarrasser du nitrite de sodium le corps fond à 71°; il a été obtenu déjà par M. UHLEMANN [3]) en traitant le chloronitrophénolate (1. 4. 3) d'argent avec du CH_3I.

Analyse:

0.1550 gr. ont donné 10,8 c.c. d'Az (742 m.m. à 17°).
Trouvé: Az 7.5; calculé p. $C_7H_6O_3AzCl$ 7.9.

---

[1]) Ber. **9**, 768.
[2]) Ce Rec. **21**, 276.
[3]) Ber. **11**, 1161.

Digitized by Google

Le dérivé éthylique, obtenu en remplaçant l'alcool méthylique par de l'alcool éthylique, fond à 63°.

On voit que le corps obtenu contient encore un atome de chlore, qui se trouve sous l'influence d'un groupe nitro en position para; il était donc probable que ce chlore pourrait être substitué aussi par OCH_3. L'expérience a démontré qu'il en est ainsi.

En chauffant l'oxyméthylchloronitrobenzène (1. 3. 6) avec un atome de Na en solution méthylalcoolique pendant trois heures à 150° en tube scellé, on trouve au refroidissement dans le tube trois espèces de cristaux; de longues aiguilles jaunes, des cristaux rouges et de petits cristaux de Na Cl. Ayant évaporé l'alcool méthylique, on ajoute de l'eau; le Na Cl et les cristaux rouges se dissolvent; les cristaux jaunes qui restent, recristallisés dans de l'alcool méthylique, fondent à 85°.

Analyse:

0.2133 gr. ont donné 13.6 c.c. d'Az (782 m.m. à 12°).
Trouvé: Az 7.8; calculé p. $C_7H_9O_4Az$ 7.6.

Le chlore étant remplacé par OCH_3, le corps obtenu est l'éther diméthylique de la nitrorésorcine $C_6H_3(OCH_3)_2\ AzO_2$ 1.3.4.

Le filtratum, contenant la solution des cristaux rouges et du NaCl (reconnu comme tel), fut acidulé avec de l'acide chlorhydrique. Il se forme un précipité de cristaux incolores, constituant l'éther monométhylique de la nitrorésorcine, pd. d. f. 95°: $C_6H_3 . OCH_3 . OH . Az\ O_2$ 1. 3. 4. Dans ce cas le groupe OCH_3 placé sur 3 est donc remplacé par OH.

Le corps est volatil avec les vapeurs d'eau; il a été obtenu déjà par M.M. Weselsky et Benedikt [1]).

Analyse:

0.100 gr. ont donné 7.4 c.c. d'Az (760 m.m. à 20°).
Trouvé: Az 8.45; calculé p. $C_7H_7O_4Az$ 8.3.

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 1, 887

Digitized by Google

Je n'ai pas réussi à transformer ce corps, ou l'éther diméthylique de la nitrorésorcine, en nitrorésorcine en les chauffant pendant 5 à 6 heures avec de l'acide chlorhydrique à 160°, réaction qui aurait été analogue à la formation de la dinitrorésorcine (voir le mémoire précédent) [1]. Le tube contenait du chlorure de méthyle, mais le contenu s'est noirci et ne constituait qu'une masse charboneuse.

Oxyméthylchlorotrinitrobenzène (1. 3. 2. 4. 6).

En chauffant l'oxyméthylchloronitrobenzène (1. 3. 6) avec un mélange d'acide nitrique (1.52) et d'acide sulfurique pendant une heure au bain-marie, on obtient après refroidissement, en versant la solution dans de l'eau, une huile qui se solidifie après quelque temps. En recristallisant dans de l'alcool des cristaux incolores sont obtenus, fondant à 88°; c'est l'éther méthylique du m. chlorotrinitrophénol (3. 2. 4. 6. 1).

Analyse:

0.1292 gr. ont donné 0.069 gr. d'AgCl.
Trouvé: Cl 13.2; calculé p. $C_7H_4O_7Az_3Cl$ 12.8.

Ce corps contient un atome de chlore et aussi un groupe OCH_3 sous l'influence de trois groupes nitro. Or, on sait que le chlore dans le chlorure de picryle est facilement remplacé par OCH_3, AzH_2, $AzHC_6H_5$, etc.; aussi l'éther méthylique de l'acide picrique réagit facilement avec de l'ammoniaque, de la méthylamine, etc.; seulement le groupe OCH_3 n'est pas remplacé par $AzHC_6H_5$. La même chose a été constatée pour l'oxyéthyldinitrobenzonitrile et le chlorodinitrobenzonitrile; le chlore est remplacé par $AzHC_6H_5$, le groupe OCH_3 ne l'est pas [2]. Il était probable qu'on trouverait ces propriétés réunies dans le corps obtenu.

---

[1]) Ce Rec **21**, 289.
[2]) Ce Rec. **20**, 420.

Digitized by Google

En traitant l'oxyméthylchlorotrinitrobenzène (1. 3. 2. 4. 6) en solution méthylalcoolique avec une molécule de méthylate de sodium, le chlore est remplacé par OCH_3, et on obtient l'éther diméthylique de la trinitrorésorcine, pt. d. f. 125°, et préparé déjà selon une autre méthode par M. Hönig [1]).

Analyse:

0.1438 gr. ont donné 18.6 c.c. d'Az (782 m.m. à 16°).
Trouvé: Az 15.5: calculé p. $C_8H_7O_8Az_3$ 15.5.

En traitant l'oxyméthylchlorotrinitrobenzène avec de l'ammoniaque en solution alcoolique, on obtient la trinitrophénylènediamine; ce corps a été obtenu déjà par M.M. Barr [2]) et Nölting et Collin [3]), en partant de l'éther diméthylique de la trinitrorésorcine. Le chlore et le groupe OCH_3 sont remplacés tous les deux dans ce cas par AzH_2.

Analyse:

0.1154 gr. ont donné 27.2 c.c. d'Az (774 m.m. à 15°).
Trouvé: Az 28.2; calculé p. $C_6H_5O_6Az_5$ 28.8.

La méthylamine réagit d'une manière tout à fait analogue; on obtient la trinitrodiméthylphénylènediamine, pt. d. f. 240°, et préparée déjà par M. Van Romburgh [4]).

Analyse:

0.1134 gr. ont donné 25.8 c.c. d'Az (765 m.m. à 19°).
Trouvé: Az 25.4; calculé p. $C_8H_9O_6Az_5$ 25.8.

Au moyen d'acide nitrique de 1.52 ce corps a été transformé en trinitro. m. phénylènediméthyldinitramine, pt. d. f. 203° sous décomposition [5]).

En traitant l'oxyméthylchlorotrinitrobenzène en solution alcoolique avec de l'aniline, seulement le chlore est remplacé par $AzHC_6H_5$, le groupe OCH_3 restant intact; on obtient ainsi l'oxyméthylanilido-trinitrobenzène (1. 3. 2. 4. 6) sous forme de cristaux jaunes, pt. d. f. 178°.

---

[1]) Ber. **11**, 1042.
[2]) Ber. **21**, 1546.
[3]) Ber. **17**, 260.
[4]) Rec. **7**, 4.
[5]) Van Romburgh l. c.

Digitized by Google

Analyse:

0.1210 gr. ont donné 17.6 c.c. d'Az. (766 m.m. à 21°).
Trouvé: Az 16.7; calculé p. $C_{13}H_{10}O_7Az_4$ 16.8.

Ce corps contenant encore le groupe OCH_3 réagit avec de l'ammoniaque et de la méthylamine, le groupe OCH_3 étant remplacé par AzH_2 ou $AzHCH_3$.

On n'a qu'à le dissoudre dans de l'alcool, et à y ajouter de l'ammoniaque ou de la méthylamine, pour obtenir les dérivés sous forme de cristaux jaunes.

L'amidoanilido-trinitrobenzène fond à 186°.

Le méthylamidoanilido-trinitrobenzène fond à 174°.

Analyse:

0.0662 gr. ont donné 12.4 c.c. d'Az (766 m.m. à 20°).
Trouvé: Az 21.6; calculé p. $C_{13}H_{11}O_6O_5$ 21.1.

En chauffant l'oxyéthyl-chloronitrobenzène (1. 3. 6) pendant une heure avec un mélange d'acide nitrique (1.52) et d'acide sulfurique, on obtient l'oxyéthyl-chlorotrinitrobenzène (1. 3. 2. 4. 6), formant des cristaux incolores, pt. d. f. 51°.

Analyse:

0.1222 gr. ont donné 0.0617 gr. d'AgCl.
Trouvé: Cl 12.5; calculé p. $C_8H_6O_7Az_3Cl$ 12.2.

Ce corps montre une grande analogie avec le dérivé méthylique; il réagit avec l'éthylate de sodium en donnant l'éther diéthylique de la trinitrorésorcine, pt. d. f. 121° [1]); avec de l'ammoniaque et de la méthylamine le chlore et le OC_2H_5 sont remplacés tous les deux par AzH_2 ou $AzHCH_3$.

En le traitant en solution alcoolique avec de l'éthylamine, on obtient des cristaux jaunes, pt. d. f. 144°; c'est la trinitro-diéthylphénylènediamine.

Analyse:

0.0702 gr. ont donné 14.2 c.c. d'Az (762 m.m. à 21°).
Trouvé: Az 23.—; calculé p. $C_{10}H_{13}O_6Az_5$ 23.—.

---

[1]) Stenhouse. Ann. **141**, 226.

Digitized by Google

Au moyen d'acide nitrique de 1.52 ce corps est transformé dans la dinitramine correspondante.

La trinitro . m . phénylènediéthyldinitramine fond à 165°; elle forme des cristaux incolores.

Analyse:

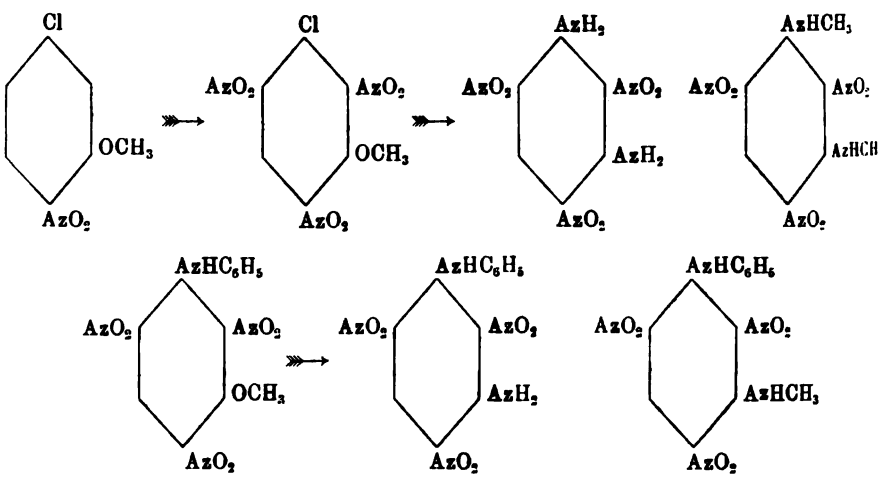
0.1263 gr. ont donné 28.1 c.c. d'Az (762 m.m. à 19°).
Trouvé: Az 25.6; calculé p. $C_{10}H_{11}O_{10}Az_5$ 25.2.

Avec de l'aniline l'oxyéthylchlorotrinitrobenzène est transformé en anilido-trinitrooxyéthylbenzène, pt. d. f. 174°.

Analyse:

0.1792 gr. ont donné 24.8 c.c. d'Az (774 m.m. à 17°).
Trouvé: Az 16.0; calculé p. $C_{14}H_{12}O_7Az_4$ 16.5.

Les réactions exécutées peuvent être représentées par les formules suivantes:



Amsterdam, Avril 1902.

Lab. org. de l'Université.

Digitized by Google

Sur l'influence du groupe CH_3 sur la substitution dans le noyau benzénique,

PAR M. J. J. BLANKSMA.

Dans les mémoires précédents [1]) j'ai communiqué quelques observations sur l'influence des groupes OH, AzH_2 et $AzHCH_3$ sur la nitration et la bromation des dérivés du benzène. Il a été remarqué alors que le groupe CH_3 montre de l'analogie avec ces groupes. J'ai donc fait quelques expériences ultérieures pour démontrer l'influence du groupe CH_3.

On sait que l'anisol est transformé par l'action du brome en parabromoanisol, tandis que le dinitroanisol symétrique ne réagit ni avec le brome, ni avec l'acide nitrique de 1.5. Dans ce cas les atomes d'hydrogène sont protégés par les groupes nitro contre l'action du brome ou de l'acide nitrique. Pour examiner quelle était l'action du groupe CH_3 on n'avait qu'à substituer les groupes AzO_2 dans le dinitroanisol par CH_3, et à étudier la conduite de ce corps par rapport au brome et à l'acide nitrique. Il était donc nécessaire de préparer l'éther méthylique du xylénol symétrique.

---

[1]) Ce Rec 21, 254 et 269.

Digitized by Google

Une molécule du xylénol symétrique préparé d'après M. Knoevenagel [1]) fut mélangée avec une mol. de KOH pulvérisé. Le KOH étant dissous, on ajoute encore une molécule de CH_3I et on chauffe pendant une heure en tube scellé au bain-marie. Le KI se sépare presque directement; après le refroidissement on ajoute de l'eau et un peu d'alcali caustique pour dissoudre le phénol inattaqué, et ensuite on épuise avec de l'éther. Après avoir séché sur du chlorure de calcium on évapore l'éther et on distille. Le point d'ébullition de l'éther méthylique du xylénol symétrique est de 193°. Le rendement était environ de 80 p.c.; en opérant en solution alcoolique le rendement était très petit. Le corps constitue un huile incolore, ayant une odeur ressemblant à celle de l'anisol.

En dissolvant l'éther méthylique du xylénol sym. dans de l'acide acétique, et en ajoutant peu à peu trois mol. de brome en solution acétique, il se dégage de l'acide bromhydrique et la solution s'échauffe. Le brome disparaît bientôt; on chauffe pendant quelque temps et après avoir ajouté encore un peu de brome on obtient au refroidissement des cristaux incolores. Recristallisés dans de l'alcool ou de l'acide acétique, ils fondent à 111°. C'est l'éther méthylique du tribromoxylénol symétrique.

Analyse:

0.070 gr. ont donné 0.1052 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 64.0; calculé p. $C_9H_9Br_3O$ 64.5.

On voit donc que trois atomes de brome sont entrés facilement; il faut que cela soit dû exclusivement à l'influence des groupes CH_3, car le dinitroanisol sym. n'est pas transformé en un dérivé bromé. On connaît encore d'autres cas, où l'ou voit aussi l'influence du groupe CH_3. C'est ainsi que p.e. le xylénol asym. est transformé d'abord en monobromoxylénol et ensuite en tribromoxylénol. On voit la même chose pour le xylénol 2.6.1; ce corps aussi est

[1]) Ann. 281, 25.

Digitized by Google

transformé en tribromoxylénol [1]) et les xylidines 4.2.1 et 2.6.1 montrent la même propriété. Dans ces cas les groupes OH et AzH_2 font entrer les atomes de brome en position para et ortho [2]); cependant les groupes CH_3 font entrer tout aussi bien deux atomes de brome. Pour démontrer dans les cas mentionnés l'influence des groupes CH_3, il est nécessaire de remplacer le groupe OH par OCH_3 et AzH_2 par $Az(CH_3)_2$.

Or on peut constater que l'éther méthylique du xylénol sym. réagit également très facilement avec de l'acide nitrique. En ajoutant ce corps goutte à goutte à de l'acide nitrique de 1.52, il se dissout avec une réaction violente. La solution se colore en brun foncé; en chauffant quelques minutes au bain-marie elle devient rouge clair, et en ajoutant peu à peu de l'eau à la solution refroidie des cristaux se séparent. Filtrés et recristallisés dans de l'alcool on obtient des aiguilles incolores, pt. d. f. 127°; c'est l'éther méthylique du trinitroxylénol sym.

Analyse:

0.2634 gr. ont donné 35 c.c. d'Az (760 m.m. à 13°).
Trouvé: Az 15.3; calculé p. $C_9H_9O_7N_3$ 15.5.

Le corps se dissout facilement dans de l'acide acétique et de l'alcool chaud; il ne se dissout pas dans de l'eau, et n'est pas transformé par de l'alcali caustique.

En dissolvant ce corps dans de l'alcool éthylique et en ajoutant une solution aqueuse d'ammoniaque concentrée (p. s. 0.9), le corps n'est pas transformé; il cristallise de la solution. Cependant en le chauffant en solution alcoolique pendant deux heures au bain-marie en tube scellé avec de l'ammoniaque, le groupe OCH_3 est bien remplacé par AzH_2.

---

[1]) Jacobsen Ber. **11**, 25.

[2]) E. Fischer et Windhaus Ber. **33**, 1967. Nölting, Braun et Thesmar Ber. **34**, 2242.

Digitized by Google

et on obtient la trinitroxylidine sym. sous forme de cristaux jaunes, pt. d. f. 206°, se sublimant d'avance.

On voit donc que les groupes CH_3 diminuent l'influence des groupes AzO_2, car en solution alcoolique l'éther méthylique de l'acide picrique est transformé presque directement en trinitraniline en ajoutant une solution d'ammoniaque aqueuse concentrée.

Analyse:

0.1062 gr. ont donné 19.8 c.c. d'Az (760 m.m. à 14°).
Trouvé: Az 22.0; calculé p. $C_8H_6O_6Az_4$ 21.9

La trinitroxylidine sym. a été préparée par M.M. Klages et Knoevenagel [1]) par l'action de l'ammoniaque sur le chlorotrinitroxylène (1 . 2 . 4 . 6 . 3 . 5).

Ils ont démontré que ce dernier corps ne réagit que difficilement avec de l'alcali caustique [2]), tandis que le chlorure de picryle est transformé bientôt en acide picrique; avec de l'alcali alcoolique des produits goudronneux sont formés. En faisant bouillir la trinitroxylidine avec de l'alcali caustique en solution alcoolique, de l'ammoniaque se dégage; je n'a pas réussi à obtenir ainsi le trinitroxylénol sym. [3]), des produits accessoires étant formés, ce qui est dû probablement à l'oxydation des groupes CH_3 par les groupes nitro, car on sait que l'orthonitrotoluène peut être transformé en acide anthranilique par l'action de l'alcali caustique [4]).

En ajoutant à la solution alcoolique de l'éther méthylique du trinitroxylénol sym. une solution de méthylamine (33 %),

---

[1]) Ber. **28**, 2047.

[2]) M.M. Nietzki et Schneider, (Ber. **27**, 1428) ont démontré que le chlorodinitro-pseudocumène ne réagit pas avec de l'ammoniaque et de l'aniline; dans ce cas aussi les groupes CH_3 diminuent l'influence des groupes AzO_2 sur le chlore.

[3]) Rec **20**, 422.

[4]) Preuss et Binz, Zeitschrift Angew. Chem. 1900, 385 Voir aussi v. Romburgh Rec. **3**, 415.

Digitized by Google

il se sépare bientôt des cristaux jaunes, pt. d. f. 164°, se sublimant d'avance; c'est le méthylamidotrinitroxylène (1.2.4.6.3.5).

Analyse:

01732 gr. ont donné 30 c.c. d'Az (765 m.m. à 12°).
Trouvé: Az 20.7; calculé p. $C_9H_{10}O_6Az_4$ 20.7.

Le dérivé éthylique obtenu au moyen de l'éthylamine fond à 122°.

Analyse:

0.1116 gr. ont donné 18.5 c.c. d'Az (765 m.m. à 13°).
Trouvé: Az 19.8; calculé p. $C_{10}H_{12}O_6Az_4$ 19.7.

En dissolvant ces corps dans de l'acide nitrique de 1.52 et en diluant par de l'eau, on obtient les nitramines correspondantes sous forme de cristaux incolores. La trinitroxylylméthylnitramine

$$C_6(AzO_2)_3(CH_3)_2Az(AzO_2)CH_3(2.4.6.3.5.1)$$

fond à 181° avec décomposition.

Analyse:

0.1552 gr. ont donné 29 c.c. d'Az (764 m.m. à 18°).
0.1370 gr. „ „ 26.4 „ „ (760 m.m. à 18°).
Trouvé: Az 21.9, 22.2; calculé p. $C_9H_9O_8Az_5$ 22.2.

La trinitroxylyléthylnitramine fond à 85°.

Analyse:

0.1080 gr. ont donné 20.6 c.c. d'Az (760 m.m. à 19°).
Trouvé: Az 21.9; calculé p. $C_{10}H_{11}O_8Az_5$ 21.6.

Ayant constaté par conséquent que la présence de deux groupes CH_3 en position méta facilite l'entrée des groupes AzO_2 et du brome, j'ai fait encore quelques expériences avec l'éther méthylique du m. crésol. Ce corps fut préparé en traitant le m. crésol avec une molécule de KOH et une mol. de CH_3I; il bout à 178° [1]. En introduisant ce corps

[1]) Pinette, Ann. 243, 41.

Digitized by Google

goutte à goutte dans de l'acide nitrique de 1.52, il se dissout avec une réaction violente. Après avoir chauffé quelques minutes au bain-marie, la solution fut refroidie avec de l'eau et puis de l'eau fut ajoutée. Il se sépare des cristaux et un peu d'une masse goudronneuse. Filtrés et pressés entre du papier buvard, les cristaux furent dissous de nouveau dans de l'acide nitrique de 1.52. En diluant alors avec de l'eau on obtient des cristaux incolores; recristallisés dans de l'alcool, ils fondent à 92°; c'est l'éther méthylique du trinitro. m. crésol.

Analyse:

0.1874 gr. ont donné 26.3 c.c. d'Az (764 m.m. à 16°).
Trouvé: Az 16.5; calculé p. $C_8H_7O_7Az_3$ 16.3.

En traitant ce corps avec de l'ammoniaque en solution alcoolique on obtient des cristaux jaune brun, qui deviennent jaunes en les chauffant à 120°; ils fondent à 138°. C'est la trinitro. m. toluidine, obtenue déjà par M.M. Nölting et Salis [1]).

Analyse:

0.1000 gr. ont donné 20 c.c. d'Az (764 m.m. à 13°).
Trouvé: Az 23.7; calculé p. $C_7H_6O_6Az_4$ 23.3.

En solution alcoolique le corps est transformé avec de la méthylamine en méthylamidotrinitrotoluène (1 . 2 . 4 . 6 . 3), constituant des cristaux jaunes, pt. d. f. 138°.

Analyse:

0.1412 gr. ont donné 27.2 c.c. d'Az (766 m.m. à 22°).
Trouvé: Az 22.0; calculé p. $C_8H_8O_6Az_4$ 21.9.

En dissolvant ce corps dans de l'acide nitrique de 1.52, on obtient en diluant avec de l'eau des cristaux incolores,

---

[1]) Ber. **15**, 1864. Städel et Kolb, Ann. d. Chem. **259**, 22. Bentley et Warren, Am. Chem. Journ. **12**, 5.

Digitized by Google

pt. d. f. 101°; c'est la trinitro. m. crésylméthylnitramine, corps décrit déjà par M. Van Romburgh et préparé par lui par nitration de la diméthyl. m. toluidine [1]).

Analyse:

0.1202 gr. ont donné 24.2 c.c. d'Az (764 m.m. à 16°).
Trouvé: Az 23.5; calculé p. $C_8H_7O_8Az_5$ 23.2.

L'éthylamidotrinitrotoluène (1.2.4.6.3), obtenu comme le dérivé méthylique au moyen d'éthylamine, fond à 98°; il forme des cristaux jaunes.

Analyse:

0.1052 gr. ont donné 19 c.c. d'Az (764 m.m. à 19°).
Trouvé: Az 20.9; calculé p. $C_9H_{10}O_6Az_4$ 20.75.

Au moyen d'acide nitrique 1.52 il est transformé dans la nitramine correspondante. La trinitro. m. crésyléthylnitramine fond à 79°, elle forme des cristaux incolores.

Analyse:

0.0663 gr. ont donné 12.8 c.c. d'Az (767 m.m. à 17°).
Trouvé: Az 22.6; calculé p. $C_9H_9O_8Az_5$ 22.2.

En solution alcoolique tous les dérivés de l'éther méthylique du trinitro. m. crésol, décrits ici, et aussi le trinitro. m. crésol lui même, sont directement colorés en rouge foncé par le cyanure de potassium, tandis que les dérivés de l'éther méthylique du trinitroxylénol sym. ne sont pas changés du tout; on voit donc que cette réaction est due à la présence de l'atome d'hydrogène sous l'influence des trois groupes nitro [2]).

On sait qu'en traitant la mono- ou diméthylaniline avec de l'acide nitrique de 1.52 on obtient la trinitrophénylméthylnitramine, les groupes AzO_2 occupant les places o. et p. par rapport au groupe $AzCH_3AzO_2$. Cependant quand les places o. et p. sont occupées par des groupes CH_3 deux

---

[1]) Rec. 3, 414.
[2]) Voir ce Rec. 20, 422; 21, 264.

Digitized by Google

groupes nitro entrent sur les places méta, ce qui est dû à l'influence des groupes CH_3; la diméthylmésidine donne la dinitromésitylméthylnitramine [1]).

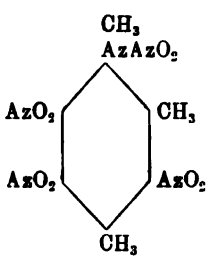
Il me parut d'importance d'examiner comment se comporte la méthyl. m. xylidine asym. par rapport à l'acide nitrique. J'ai donc chauffé la m. xylidine asymétrique $C_6H_3(CH_3)_2AzH_2(2.4.1)$ au bain-marie en tube clos avec une mol. de CH_3I. Le produit de la réaction, constituant un mélange de mono- et diméthyl. m. xylidine asym., fut versé peu à peu dans de l'acide nitrique de 1.52. La réaction est très violente, et en ajoutant une trop grande quantité en une fois la masse s'enflamme.

Tout étant ajouté, on chauffe encore pendant un quart d'heure au bain-marie. Des vapeurs rouges se dégagent, et après refroidissement on ajoute peu à peu de l'eau. On obtient ainsi des cristaux incolores, pt. d. f. 134°.

Analyse:

0.1268 gr. ont donné 24.4 c.c. d'Az (751 m.m. à 12°).
Trouvé: Az 22.5; calculé p. $C_9H_9O_6Az_5$ 22.2.

Le corps obtenu est la 3.5.6.trinitro.2.4.xylyl-1.méthylnitramine



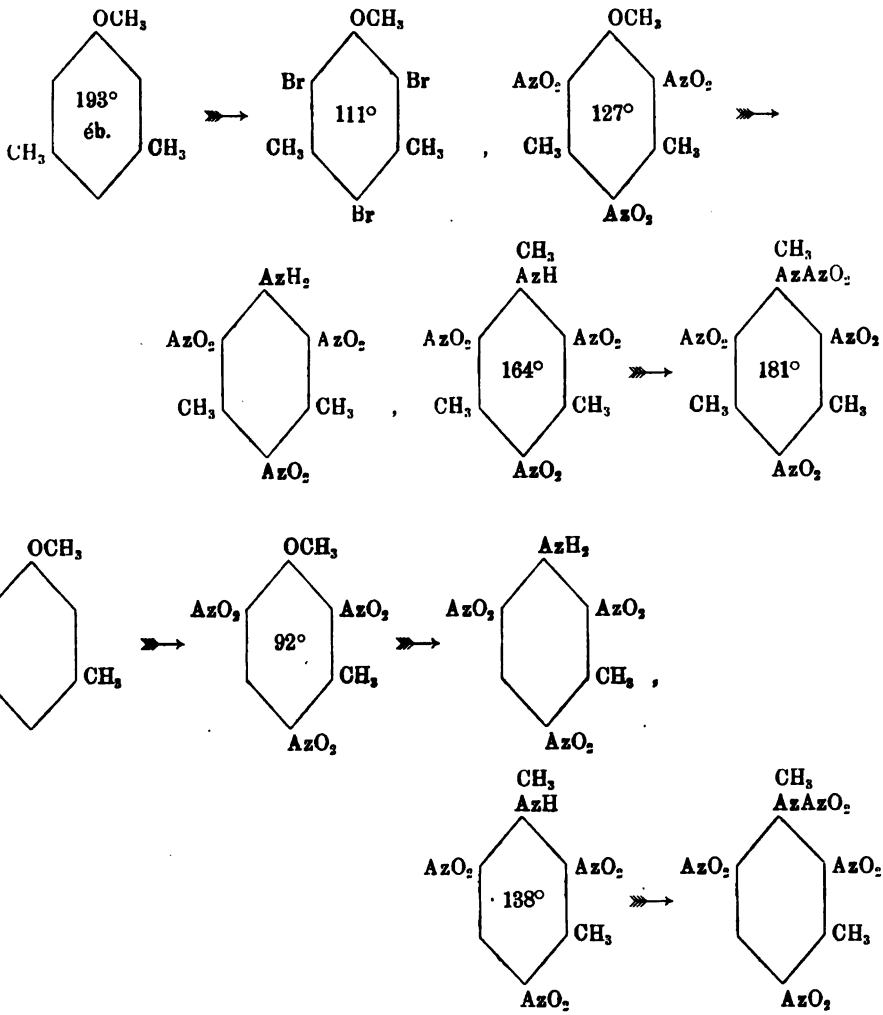
On voit donc que le groupe AzO_2 6 est entré sous l'influence du groupe $AzHCH_3$, tandis que les groupes nitro 3 et 5 sont entrés sous l'influence des groupes CH_3.

Les réactions exécutées peuvent être exprimées par les formules suivantes; celles contenant le pt. d. f. représentent des corps inconnus jusqu'ici:

---

[1]) Klobbie Rec. 6, 31.

Digitized by Google



La grande analogie du groupe CH_3 avec les groupes OH et AzH_2 m'a fait supposer, qu'il serait possible de substituer par Br ou AzO_2 les groupes COOH et SO_3H [1]), placés en position ortho ou para par rapport au groupe CH_3. En consultant la littérature, j'ai trouvé que M. Rose [2])

[1]) Voir ce Rec. **21**, 283.

[2]) Ann. der Chem. **164**, 56 et 66.

Digitized by Google

a fait réagir du brome sur l'acide mésitylènesulfonique. Il a obtenu ainsi le mono- et dibromomésitylène, tandis que simultanément de l'acide sulfurique s'était formé. Seulement une très petite quantité d'acide bromomésitylènesulfonique avait pris naissance simultanément. L'acide mésitylènedisulfonique est transformé au moyen de l'eau bromée en dibromomésitylène [1]). En dissolvant l'acide mésitylènesulfonique dans de l'acide nitrique, M. Rose a obtenu le mono- et dinitromésitylène; on voit donc que les groupes SO_3H sont substitués par Br et AzO_2. J'ai fait encore l'expérience suivante. Du mésitylène fut dissous dans de l'acide sulfurique; il se forme l'acide sulfonique qui se dissout facilement dans de l'eau, tandis que le mésitylène ne s'y dissout pas. En versant cette solution dans de l'acide nitrique de 1.52, on obtient le trinitromésitylène, pt. d. f. 235°.

Analyse:

0.1224 gr. ont donné 17.3 c.c. d'Az (760 m.m. à 20°).
Trouvé: Az 16.3; calculé 16.5.

Dans ce cas l'acide sulfonique est formé d'abord et ensuite le groupe SO_3H est remplacé par AzO_2, réaction analogue à la formation de l'acide picrique d'après Schmidt et Glutz [2]). Ils dissolvent le phénol dans de l'acide sulfurique et cette solution contenant l'acide phénolsulfonique est introduite dans de l'acide nitrique; la réaction est alors moins violente que si l'on opère sur le phénol même.

Je ne doute pas que les acides mésitylènemono-, di- et tricarboniques seront aussi transformés en trinitromésitylène et tribromomésitylène avec dégagement de CO_2. On sait

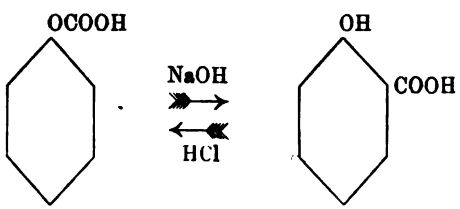
---

[1]) Barth et Herzig. Monatsh. f. Chem. **1**, 80. Voir aussi Thöl et Eckel Ber. **26**, 1104, et Kelbe Ber. **15**, 39; **19**, 1547, 1730, 2137.

[2]) Ber. **2**, 52.

Digitized by Google

que l'acide mésitylènecarbonique perd de l'acide carbonique par l'action des acides chlorhydrique, iodhydrique et phosphorique [1]), et qu'aussi d'autres corps contenant des groupes COOH entre deux groupes CH_3 montrent la même propriété. De même, en considérant les corps qui contiennent le groupe COOH entre deux groupes OH, on voit que ces corps réagissent d'une manière tout analogue. Ainsi l'acide phloroglucinecarbonique perd du CO_2 et est transformé en phloroglucine par chauffage avec de l'eau au bain-marie [2]); avec de l'acide chlorhydrique la réaction a lieu à la température ordinaire [3]). L'acide dioxybenzoïque (2 . 6 . 1) et l'acide méthyldioxybenzoïque (4 . 2 . 6 . 1) montrent la même propriété, tandis qu'également les corps contenant le groupe COOH entre deux groupes AzH_2 perdent facilement leur CO_2 [4]). Il n'est pas improbable que cette réaction soit due à une transposition intramoléculaire réversible du groupe COOH; p. e.



l'acide phénolcarbonique étant décomposé facilement en du phénol et du CO_2.

Si pour les dérivés contenant les groupes AzH_2 et CH_3 des réactions analogues ont lieu, il faut au contraire qu'en remplaçant ces groupes par Br, Cl ou OCH_3 etc. ces corps ne perdent pas facilement du CO_2, et les phénomènes

---

[1]) Klages, Ber. 32, 1549.
[2]) Will et Albrecht. Ber. 17, 2104.
[3]) l. c. 2107.
[4]) Vaubel. Journ. f. prakt. chem. (2) 53, 549.

Digitized by Google

décrits par M. Klages [1]) ne doivent pas être expliqués par l'hypothèse d'un empêchement stérique; au contraire on aurait affaire ici à une influence ou réaction spécifique des groupes CH_3, AzH_2 et OH.

Amsterdam, Mai 1902.

Laboratoire
organique de l'Université.

---

[1]) Voir aussi M.M. Hoogewerff et Van Dorp. Proc. verb. de l'Acad. des Sciences d'Amsterdam, Oct. 1901.

Digitized by Google

Sur l'α. Phénylphtalimide de M.M. Kuhara et Fukui,

PAR *M.M.* S. HOOGEWERFF ET W. A. VAN DORP.

L'American Chemical Journal Vol 26 p. 454 contient un travail de M.M. KUHARA et FUKUI intitulé: Action of aromatic amines upon phtalylchloride at different temperatures. Ce mémoire ne saurait rester sans réfutation de notre part, vu que les auteurs dans leur travail ne font aucune attention à deux mémoires de M. P. H. VAN DER MEULEN qui, dans le laboratoire de l'un de nous et selon notre méthode [1]), a préparé et décrit entre autres la phtalphénylisoimide [2]). Il a étudié en outre l'action de l'eau, de l'alcool et de l'aniline sur cette isoimide ou sur son chlorhydrate [3]). Il prouve que par l'action de l'aniline la phtaldiphényldiamide est formée et il décrit ce corps qui n'était pas encore mentionné dans la littérature. La combinaison chimique, dont traitent M.M. KUKARA et FUKUI (l'imide dissymétrique), avait donc été préparée, étudiée et décrite lorsque ces auteurs entreprirent leur investigation.

---

[1]) Ce Recueil T. XII p. 12; XIII p. 93; XIV p. 252.
[2]) Ibid T. XV (1896) p. 282 (286).
[3]) Ibid T. XV 323 (343—345).

Digitized by Google

Il est d'autant plus étonnant que les mémoires cités de M. Van der Meulen aient échappé à l'attention de M.M. Kuhara et Fukui, parce qu'ils citent nos mémoires du Tome XI et XIII du Recueil pour ce qui regarde la discussion de la formule symétrique de la phtalimide et de la phtaldiamide, et la description de la phtalméthyl- et de la phtalbenzylisoimide. En outre dans le Lexikon der Kohlenstoffverbindungen de M. Richter on trouve inséré p. 1417 la phtalphénylisoimide et cité le travail de M. Van der Meulen.

Or ce n'est pas en premier lieu pour revendiquer pour notre ancien collaborateur le droit de priorité, que nous nous voyons obligés de faire la critique du travail de M.M. K. et F.; mais comme ces auteurs envisagent comme α. phénylphtalimide, c'est à dire comme la combinaison dissymétrique, un corps qui, à ce qu'il nous semble, ne saurait avoir cette constitution, il est de notre devoir de fixer l'attention sur cette erreur.

M.M. K. et F. se trouvent en contradiction directe avec tout ce que nous savons des propriétés des isoimides en croyant que, de la manière dont ils préparent et purifient leur α-phénylphtalimide, ce corps resterait intact et ne se changerait pas en d'autres produits.

Par la communication de M.M. K. en F. une confusion aurait donc lieu en ce qui regarde les propriétés chimiques de la phtalphénylisoimide, et c'est pour la prévenir que nous tenons à démontrer les erreurs que M.M. K. et F., selon notre opinion, ont commises.

En acceptant la constitution dissymétrique pour le chlorure de phtalyle, il est fort probable que l'aniline transforme ce chlorure en premier lieu en hydrochlorate de la phtalphénylisoimide; un excès d'aniline pourrait décomposer ce sel avec formation de phtalphénylisoimide. Mais, comme Van der Meulen l'a déjà démontré (voir plus haut), l'hydrochlorate de la phtalphénylisoimide est transformé par l'aniline en phtaldiphényldiamide.

Digitized by Google

En outre un travail de M. Rogow [1]) aurait pu donner des indications à M.M. K et F. Cet auteur fit réagir à basse température le chlorure de phtalyle sur une solution alcoolique d'aniline; mélangée à d'autres produits, qu'il sut éloigner en digérant avec de l'alcool, la phtaldiphényldiamide prit naissance, fondant sous décomposition à 231°. Dans le mémoire de M. van der Meulen, dont M. Rogow ne semble pas avoir eu connaissance, ce point est fixé à 252°, également sous décomposition.

Pour bien juger du travail de M.M. K. et F. il nous parut nécessaire en premier lieu de répéter la préparation de la phtaldiphényldiamide des deux manières indiquées.

Nous fîmes réagir de l'aniline (25 gr.) sur le chlorhydrate de la phtalphénylisoimide [2]) en suspension dans de l'éther; le flacon se trouvait dans un bain-marie rempli d'eau de 50°. Le corps qui se déposa fut pressé entre des feuilles de papier buvard et recristallisé dans du nitrobenzène (selon v. d. Meulen). De ce dissolvant la phtaldiphényldiamide se dépose sous la forme de petites baguettes prismatiques, dont les plus grandes ont une longueur de 500 et une largeur de 20 microns; la lumière est fortement polarisée par ces baguettes, qui ont une extinction droite. L'examen microscopique ne décelait aucune impureté. Lavées à l'alcool et séchées elles forment une masse feutrée. En se décomposant la substance fond à 245°—250°, la température

---

[1]) Ueber einige Anilide der Phtalsaeure. Ber. Deutsch. chem. Gesell. 30, p. 1442.

[2]) La phtalphénylisoimide (voir ce Recueil XV p. 284 et 287) se dépose après l'évaporation de l'éther en petites aiguilles, réunies en forme de balai, fondant à 120°—122°. Chauffée au-dessus de 240° la phtalphénylisoimide se transforme en phtalphénylimide. Souvent la substance, après avoir été fondue et chauffée à cette température, se fige bientôt en se refroidissant et montre alors le p. de f. 206°—208°. Le dosage de l'azote dans la phtalphénylisoimide donna 6.4 % (calc. 6.3 %); 0.2646 gr. de substance, séchés sur de l'acide sulfurique, donnèrent 14.4 c.c. d'Az à 14°.5 et 765 millim. Bar.

Digitized by Google

observée dépendant de la vitesse du chauffage; nous donnons les résultats de l'analyse à la fin de ce mémoire sous les chiffres I et II.

Ensuite cette substance fut préparée selon les indications de M. Rogow. Du chlorure de phtalyle fut ajouté goutte à goutte à une solution alcoolique d'un excès d'aniline, placée dans un mélange de glace et de sel marin. Le produit fut lavé largement à l'alcool. En essayant de le recristalliser ensuite dans de l'alcool bouillant [1]), il resta un résidu d'un pt. de fus. d'environ 237°. En recristallisant dans du nitrobenzène ce résidu, qui n'avait pas encore la teneur en azote exigée pour la phtaldiphényldiamide (voir l'analyse III) [2]), une substance fut gagnée qui se montrait sous tous les rapports identique à la phtaldiphényldiamide de Van der Meulen (voir pour les analyses sous IV, V et VI). Pour la préparation de ce corps nous préférons la méthode de M. van der Meulen.

On peut aussi recristalliser la phtaldiphényldiamide d'une grande quantité d'alcool bouillant. Les cristaux montrent alors la même forme qu'en employant le nitrobenzène, seulement ils sont plus courts et ont une épaisseur de 40 à 50 microns. Le p. d. f. est le même.

Malgré ces résultats nous nous crûmes obligés de répéter exactement les expériences de M.M. K. et F., quoiqu'à l'exception du dissolvant de l'aniline leur méthode de préparation soit presque la même que celle de M. Rogow.

Comme K. et F. le prescrivent, on ajouta à une solution d'aniline (5.6 gr.) dans de l'éther (75 c.c.) goutte à goutte une solution de chlorure de phtalyle (4 gr.) dans de l'éther (75 c.c.) [3]). Les deux solutions étaient refroidies à — 8°,

---

[1]) Lors de la première extraction la solution alcoolique déposa des cristaux d'un pt. de fus. plus bas, p. e. 208°.

[2]) Le nitrobenzène est un dissolvant excellent pour la phtalphénylimide même à température ordinaire.

[3]) L'éther, l'aniline et le chlorure de phtalyle venaient d'être distillés, l'éther sur du sodium.

Digitized by Google

une autre fois à — 12°. La substance qui se déposa fut essorée à la trompe, lavée à l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque et l'eau, digérée plusieurs fois avec de l'alcool bouillant; le résidu fut enfin recristallisé dans de l'acide acétique glacial. On répéta cette préparation.

La première fois les cristaux obtenus montraient le p. d. f. 231° [1]). La seconde fois, en digérant avec une quantité d'alcool bouillant plus grande, tout entra en solution. De l'alcool se déposa une substance d'un p. d. f. de 243°—246°. La troisième fois les cristaux obtenus de l'acide acétique fondaient à 251°, toujours en se décomposant. Le p. d. f. ne subit pas de changement, quand ces cristaux du p. d. f. 251° furent recristallisés dans le nitrobenzène. A l'examen microscopique de la cristallisation, obtenue de l'alcool, du nitrobenzène, ou de l'acide acétique glacial, aucune différence ne pouvait être observée avec la phtaldiphényldiamide mentionnée plus haut. Les cristaux se déposant du dernier dissolvant sont plus larges que ceux obtenus des deux autres. Pour les analyses de la substance, préparée selon K. et F., voir sous VII, VIII, IX, X et XI.

A ce qu'il nous paraît on ne peut échapper à la conclusion, qu'en suivant les indications de ces auteurs on obtient à un état de pureté plus ou moins satisfaisant une substance qui n'est autre que la phtaldiphényldiamide, décrite déjà par M. Van der Meulen et par M. Rogow.

M.M. K. et F. donnent comme p. d. f. 218° ou 235°, dépendant de la méthode employée pour la détermination; ils ne font pas mention de la décomposition que la substance subit en fondant. Comme dates analytiques leur mémoire ne contient que trois dosages de l'azote: 6.44, 6.45 et 6.43 % [2]);

[1]) Tous les points de fusion ont été pris dans une empoule à long col, remplie d'acide sulfurique, et avec le même instrument vérifié (thermomètre de Kähler et Martini, indiquant de 200° à 300°).

[2]) Calculé pour la phtalphénylisomide 6.3 %, pour la phtaldiphényldiamide 8.9 % d'azote. Les auteurs ne disent pas si pour le dosage de l'azote la méthode de Dumas ou celle de Kjeldahl a été suivie; le choix de la méthode influence un peu l'appréciation des résultats.

Digitized by Google

il reste indécis s'ils ont employé pour le dosage une substance recristallisée seulement dans de l'acide acétique, ou bien si le produit a été dissous encore ensuite dans de l'alcool.

Il nous est impossible de donner une explication satisfaisante de cette divergence. Cependant nous devons fixer l'attention du lecteur sur le fait que la phtaldiphényldiamide, comme le fait déjà remarquer M. Rogow, se décompose et est transformée en phtalphénylimide, quand on la fait bouillir avec de l'acide acétique glacial. Nous ne pouvons que confirmer cette observation.

De la phtaldiphényldiamide, qui montrait le p. d. f. 249°, et dont le dosage de l'azote avait prouvé la pureté, fut chauffée pendant une quart d'heure au réfrigérant ascendant avec de l'acide acétique glacial. De cette solution se déposa par le refroidissement de la phtalphénylimide, d'un p. d. f. de 208°—210 et d'une teneur en azote de 6.3 % (pour l'analyse voir sous XII).

C'est à cause de cette observation que nous avons abrégé autant que possible la durée du chauffage, en recristallisant la phtaldiphényldiamide dans de l'acide acétique glacial; il ne nous semble pas impossible que M.M. K. et F. qui, à ce qu'il semble, n'ont pas pris connaissance du mémoire de M. Rogow, aient eu en main une substance qui, sous l'influence de l'acide acétique glacial, s'était transformée partiellement en phtalphénylimide.

Quoiqu'il en soit, le chemin suivi par M.M. K. et F., pour isoler la phtalphénylimide dissymétrique du produit qui se dépose lors de l'action du chlorure de phtalyle sur l'aniline, est, comme nous l'avons déjà remarqué, en contradiction directe avec tout ce que nous savons du caractère de ces imides dissymétriques [1]).

Sous l'influence de l'eau ces corps sont transformés en acides amidoïques; ces mêmes acides sont formés par

---

[1]) Voir les mémoires cités de M. Van der Meulen, surtout ce Recueil XV p. 323 et suivantes.

Digitized by Google

l'action de l'acide chlorhydrique, qui préalablement dissout les isoimides sous forme de chlorhydrates. L'alcool fait naître des isoimides les éthers ou isoéthers des acides amidoïques. Et de suite il est incompréhensible comment un produit: „thoroughly washed with hydrochlori acid, ammonia and water and then repeatedly treated with boiling alcohol to free it from phenylphtalimide, formed simultaneously and mixed with it", pourrait être de la phtalphénylisoimide (l'α. phénylphtalimide de M.M. K. et F.).

En outre plusieurs des réactions que ces auteurs décrivent comme propres à leur α. phénylphtalimide s'accordent avec la supposition que nous venons de faire.

Ils disent par exemple p. 458 de leur mémoire qu'en faisant bouillir avec de l'eau de baryte la phtalimide symétrique et leur α. phtalphénylimide, la première est transformée bientôt en sel barytique de l'acide phtalphénylamidoïque, tandis que du second ce corps ne se forme pas Et quel fut le résultat de notre investigation? 1 gr. de la phtalphénylisoimide, pure suivant l'analyse (voir p. 347 I et II), fut chauffé pendant 15 minutes avec de l'eau de baryte. L'acide chlorhydrique sépara de la liqueur filtrée 0.8 gr. d'un acide du p. d. f. 174° [1]) et d'une teneur en azote de 5.9 % (voir sous XIII). D'où il suit que cet acide est à considérer comme de l'acide phtalphénylamidoïque pur. En chauffant au contraire 0.5 gr. de phtaldiphényldiamide pendant 20 minutes avec 30 c.c. de l'eau de baryte, employée dans l'expérience que nous venons de décrire, et en acidulant avec de l'acide chlorhydrique la solution filtrée, une quantité perceptible d'un précipité ne se forma pas. La substance organique, restée indissoute, était de la phtaldiphényldiamide non altérée, p. d. f. 246°—249° sous décomposition. Il en

[1]) Les données pour le p. d. f. de l'acide phtalphénylamidoïque montrent de la divergence (voir v. D. Meulen l.c.); cet auteur donne comme p. d. f. 170°.

Digitized by Google

suit que c'est justement cette diamide et non la phtalphénylisoimide qui est assez résistante à l'action de l'eau de baryte.

En chauffant avec de l'eau en vase clos la phtaldiphényldiamide, les mêmes produits furent obtenus par nous que M.M. K. et F. signalent comme caractéristiques pour leur α. phénylphtalimide (voir p. 457 de leur mémoire), c'est à dire la phtalanile, l'acide phtalique et l'aniline.

Enfin la phtalphénylisoimide fut chauffée avec de l'orthoxylène pendant deux heures au réfrigérant ascendant; par de l'éther de pétrole nous avons précipité de cette solution la phtalphénylisoimide inaltérée, p. d. f. 118°—120°, tandis que M.M. K. et F. prétendent, que par cette opération leur α. phénylphtalimide serait transformée en phtalphénylimide symétrique (p. d. f. 208°).

Nous avons démontré, à ce qu'il nous semble, que la substance de M.M. K. et F., que ces auteurs indiquent comme l'α. phénylphtalimide et à laquelle ils donnent la formule $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C = Az - C_6H_5 \\ \diagdown\!\!\diagup O \\ CO \end{matrix}\right.$ ne saurait être ce corps, mais qu'en opérant comme ces auteurs le prescrivent on peut obtenir la phtaldiphényldiamide symétrique [1]).

Quant à la phtalphénylimide dissymétrique, c'est à dire la phtalphénylisoimide de M. Van der Meulen, nous avons pu confirmer toutes les observations de cet auteur. Il nous paraît désirable de maintenir pour ce corps le nom de phtalphénylisoimide.

C'est à M. Van Breukeleveen, notre collaborateur zélé,

---

[1]) En chauffant avec de la lessive de potasse au réfrigérant ascendant la phtaldiphényldiamide dont nous avons traité dans ce mémoire, la diamide se scinde en acide phtalique et en aniline. La formation de diphénylamine ou d'ammoniaque ne fut pas observée. D'où suit la constitution symétrique de la diamide.

Digitized by Google

que nous devons tous nos remerciements; de même nous sommes reconnaissants à M. Roldanus pour l'assistance qu'il a bien voulu nous donner.

Delft/Amsterdam, Juin 1902.

Analyses:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
C	76.0			76.1	75.6		76.3						
H	5.5			5.1	5.4		5.2						
Az		9.0	8.5			9.1		8.8	8.6	9.0	8.6	6.5	5.9

Calculé pour $C_6H_4 \begin{matrix} COAz\overset{H}{C_6H_5} \\ COAz\overset{C_6H_5}{H} \end{matrix}$ pour $C_6H_4 \begin{matrix} C = Az\overset{H}{C_6H_5} \\ C = O \end{matrix} > O$

C	75.9	75.3
H	5.1	4.0
Az	8.9	6.3

I 0.2107 gr., séchés à 100°, donnèrent 0.5870 gr. CO_2 et 0.1050 gr. H_2O.

II 0.2321 gr., séchés à 100°, donnèrent 17.5 c.c. d'azote à 13.5° et 763 mM. Bar.

III 0.6414 gr., séchés à 100°, dosés selon Kjeldahl, exigèrent pour la neutralisation de l'ammoniaque 38.9 c.c. $\frac{N}{10}$ H_2SO_4.

IV 0.1949 gr., séchés à 100°, donnèrent 0.5438 gr. CO_2 et 0.0891 gr. H_2O.

V 0.2275 gr., séchés à 100°, donnèrent 0.6306 gr. CO_2 et 0.1098 gr. H_2O.

VI 0.2569 gr., séchés à 100°, donnèrent 19.8 c.c d'Az à 15° C. et 765 mM. Bar.

VII 0.1933 gr., recristallisés dans de l'acide acétique glacial, donnèrent 0.5406 gr. CO_2 et 0.0909 gr. H_2O.

VIII 0.3338 gr. de la même substance analysée sous VI, séchés à 100°, dosés selon Kjeldahl, exigèrent pour la neutralisation de l'ammoniaque 14.7 c.c. H_2SO_4, dont 1 c.c. = 1.99 mgr. d'azote.

IX 0.2768 gr. d'une autre préparation, recristallisée dans de l'acide acétique glacial, séchés à 100°, dosés selon Kjeldahl, exigèrent pour la neutralisation de l'ammoniaque 12 cM³. H_2SO_4 dont 1 c.c. = 1.99 mgr. d'azote.

Digitized by Google

X 0.2466 gr., recristallisés dans de l'alcool, séchés à 100°, donnèrent 18.7 c.c. d'azote à 13.5° C. et 763 mM. Bar.

XI 0.4074 gr. de la même substance, séchés à 100°, dosés selon KJELDAHL, exigèrent pour la neutralisation de l'ammoniaque 25 c c. $\frac{N}{10}$ H_2SO_4.

XII 0.0937 gr., séchés à 100°, donnèrent 5.2 c.c. d'azote à 13° C. et 750 mM. Bar.

XIII 0.3158 gr., séchés à 100°, donnèrent 15.6 c.c. d'azote à 11.5° C. et 763 mM. Bar.

Digitized by Google

Sur quelques produits d'addition de divers acides [1]),

PAR *M.M.* S. HOOGEWERFF et W. A. VAN DORP.

Nous avons trouvé, il y a quelques années [2]), que l'acide fumarique se dissout à chaud dans l'acide sulfurique concentré, et que par le refroidissement de belles tablettes se déposent, formées par une combinaison des deux acides. Des expériences ultérieures ont démontré, que nombre d'acides organiques se combinent avec l'acide sulfurique, et qu'on peut préparer de même des produits d'addition entre différents acides organiques. Nous avons isolé encore les combinaisons de quelques cétones et aldéhydes avec l'acide sulfurique; nous n'avons cependant fait qu'un petit nombre d'expériences dans cette direction. Enfin nous avons étudié les produits d'addition, que certains phénols forment avec l'acide phosphorique.

Des substances analogues aux nôtres sont déjà connues. Peu de temps avant la publication des premiers résultats de notre travail M.M. KLAGES et ALLENDORFF [3]) ont décrit des combinaisons de cétones avec de l'acide phosphorique;

---

[1]) Ce mémoire a été déjà publié en partie dans les Comptes Rendus de l'Académie royale des sciences à Amsterdam, séance du 28 Septembre 1901.

[2]) Ce Recueil XVIII (1899) p. 211.

[3]) Ber. **31** (1898) p. 1298.

Digitized by Google

une communication ultérieure de M.M Klages et Lickroth [1]) traite le même sujet. M. Raikow [2]) a préparé des produits d'addition de l'acide phosphorique avec des acides organiques, des éthers d'acides et des aldéhydes, tandis que M.M. von Baeyer et Villiger [3]) ont obtenu aussi des combinaisons qui appartiennent aux mêmes catégories de corps. Citons encore une communication de M.M. Pictet en Genequand [4]), qui obtenu un produit d'addition de l'acide acétique avec l'acide azotique. Nous reviendrons plus loin sur ces mémoires.

Les corps isolés par nous sont tous incolores et se décomposent très facilement. Abstraction faite des acides dont ils se déposent, nous n'avons pas trouvé de liquide, dans lequel ils peuvent être dissous sans régénérer les composants. Les combinaisons avec les acides sulfurique et phosphorique sont déliquescentes.

Nous avons obtenu les combinaisons suivantes.

Produits d'addition d'acides organiques avec de l'acide sulfurique.

1. Acide succinique. $C_4H_6O_4 + H_2SO_4$. Voir ce Recueil XVIII, p. 212.
2. Acide fumarique. $C_4H_4O_4 + 2H_2SO_4$. Voir ce Recueil XVIII, p. 212.
3. Acide mésaconique. $C_5H_6O_4 + H_2SO_4$. Voir ce Recuail XVIII, p. 212.
4. Acide benzoïque. $C_7H_6O_2 + H_2SO_4$. Voir ce Recueil XVIII, p. 213.
5. Acide métabromobenzoïque. $C_7H_5BrO_2 + H_2SO_4$. L'acide métabromobenzoïque fut préparé suivant le procédé de Huebner, Ohly en Philipp (Annales de Liebig **143**, 233). Il fut dissout à chaud dans son triple poids d'acide sulfurique concentré [5]). Par le refroidissement des aiguilles transparentes se séparèrent

---

[1]) Ber. **32** (1899) p. 1549.

[2]) Chemiker Zeitung 1900, p. 367; 1901, p. 1134. — Voir Klages, Ber. **35** (1902) p. 2313.

[3]) Ber. **34** (1901) p. 2679 et 3612; **35** (1902) p. 1201.

[4]) Ber. **35** (1902) p. 2526.

[5]) Nous avons employé pour ces expériences un acide sulfurique pur du commerce contenant environ 96. — % de H_2SO_4.

Digitized by Google

qui furent essorées à la trompe et séchées dans le vide sulfurique entre des plaques de porcelaine dégourdie [1]).

0.9202 gr. donnèrent 0.7281 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: H_2SO_4 33.3. Calculé: H_2SO_4 32.8.

6. Acide orthotoluique. $C_8H_8O_2 + H_2SO_4$. Le produit d'addition de l'acide o. toluique [2]) se sépare sous la forme d'aiguilles.

0.4689 gr. donnèrent 0.4891 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: H_2SO_4 43.8. Calculé: H_2SO_4 41.9.

7. Acide paratoluique. $C_8H_8O_2 + H_2SO_4$. L'acide paratoluique [3]) donne un produit d'addition en aiguilles.

0.5150 gr. donnèrent 0.5427 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: H_2SO_4 44.3. Calculé: H_2SO_4 41.9.

8. Acide 1.3.diméthyl.4.benzoïque. $C_9H_{10}O_2 + 1\frac{1}{2}H_2SO_4$. Nous avons préparé l'acide 1.3.diméthyl.4.benzoïque (p. d. f. 126°) en traitant l'acétophénone diméthylée correspondante (voir p. 358 note 1) avec de l'hypobromite de potassium. Pour préparer le produit d'addition l'acide fut dissous dans 3—4 fois son poids d'acide sulfurique.

0.9072 gr. donnèrent 1.0913 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: H_2SO_4 50.5. Calculé: H_2SO_4 49.5.

9. Acide 1.2.diméthyl. 4.benzoïque. $C_9H_{10}O_2 + H_2SO_4$. Cet acide benzoïque diméthylé (p. d. f. 163°) fut obtenu de l'acétophénone diméthylée correspondante. Il fut dissous dans 3 fois son poids d'acide sulfurique.

1.1446 gr. donnèrent 1.1079 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: H_2SO_4 40.7. Calculé: H_2SO_4 39.5.

10. Acide 1.4.diméthyl.2.benzoïque. $C_9H_{10}O_2 + H_2SO_4$. L'acide organique (p. d. f. 132°) se prépare le plus facilement, comme les acides précédents, de l'acétophénone diméthylée. Il fut dissous dans $1\frac{1}{2}$ fois son poids d'acide sulfurique.

0.2760 gr. donnèrent 0.2546 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: H_2SO_4 38.7. Calculé: H_2SO_4 39.5.

11. Acide 1.3.diméthyl.5.benzoïque. $C_9H_{10}O_2 + H_2SO_4$. Nous avons préparé l'acide mésitylénique (p. d. f. 166°) suivant la

---

[1]) Voir ce Recueil XVIII (1899) p. 211. Toutes les combinaisons décrites ici ont été traitées de cette manière. Une purification ultérieure étant impossible, l'exactitude des analyses laisse souvent à désirer.

[2]) Fourni par la maison Kahlbaum de Berlin.

[3]) Fourni par la maison Kahlbaum.

Digitized by Google

méthode de Fittig, Ann. **141**, p. 144. Il fut dissous dans 3 fois son poids d'acide sulfurique.

0.5351 gr. donnèrent 0.4753 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: H_2SO_4 37.3. Calculé: H_2SO_4 39.5.

12. Acide 1.2.4. triméthyl. 5. benzoïque. $C_{10}H_{12}O_2 + H_2SO_4$. Nous avons préparé l'acide durylique (p. d. f. 150°) de la manière suivante. La pseudocumylméthylcétone fut oxydée suivant la méthode de Claus (Journ. f. prakt. Chem. **41**, 509); l'acide pseudocumylglyoxylique obtenu fut transformé en acide durylique d'après le procédé indiqué le premier par M. Bouveault (Bull. Soc. Chim. 3ᵉ Série, XVII p. 365; voir aussi L. van Scherpenzeel, ce Recueil XX, p. 328). L'acide glyoxylique fut dissous à environ 80° dans le double de son poids d'acide sulfurique concentré; le dégagement d'oxyde de carbone fini, on laissa refroidir; il se déposa une combinaison d'acide durylique avec de l'acide sulfurique, qui fut séchée dans un exsiccateur sur de la porcelaine dégourdie. Décomposée avec de l'eau elle donne un acide durylique encore impur que nous avons purifié en le dissolvant une seconde fois dans de l'acide sulfurique et en décomposant le produit d'addition obtenu. Par le refroidissement d'une solution de l'acide durylique pur dans 4 fois son poids d'acide sulfurique de longues aiguilles se déposent.

0.3768 gr. donnèrent 0.3511 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: H_2SO_4 39.1. Calculé: H_2SO_4 37.4.

13. Acide cinnamique. $C_9H_8O_2 + 1\frac{1}{2}H_2SO_4$ et $C_9H_8O_2 + H_2SO_4$. Voir ce Recueil XVIII, p. 213.

14. Acide paranitrocinnamique. $C_9H_7O_2(AzO_2) + H_2SO_4$. L'acide paranitrocinnamique de Kahlbaum fut dissous dans 6 fois son poids d'acide sulfurique.

0.1186 gr. donnèrent 0.0959 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: H_2SO_4 34.—. Calculé H_2SO_4 33.7.

15. Acide phtalique. $C_8H_6O_4 + H_2SO_4$. L'acide phtalique fut dissous au bain-marie dans 2 fois son poids d'acide sulfurique [1]).

0.3774 gr. donnèrent 0.3332 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: H_2SO_4 37.1. Calculé: H_2SO_4 37.1.

[1]) Le corps décrit au N°. 15 n'est pas une combinaison de l'anhydride phtalique, formé sous l'influence de l'acide sulfurique, et de ce dernier acide. La solubilité de l'anhydride phtalique dans l'acide sulfurique est assez grande; la solution, saturée à chaud, dépose par le refroidissement un corps cristallisé, qui ne contient que peu d'acide sulfurique.

Digitized by Google

Produits d'addition d'acides organiques avec des acides organiques.

16. Acide benzoïque et acide dichloracétique. $C_7H_6O_2 + CHCl_2.COOH$. L'acide benzoïque fut dissous dans son double poids d'acide dichloracétique.

0.2516 gr. donnèrent 0.0736 gr. de H_2O et 0.3954 gr. de CO_2.
0.3482 „ „ 0.3918 „ „ AgCl [1]).

Trouvé: C 42.9; H 3.3; Cl 27.8.
Calculé: „ 43.—; „ 3.2; „ 28.3.

18. Acide cinnamique et acide dichloracétique. $C_9H_8O_2 + CHCl_2.COOH$.

0.2536 gr. donnèrent 0.0774 gr. de H_2O et 0.4370 gr. de CO_2.
0.2546 „ „ 0.2582 „ „ AgCl.

Trouvé: C 47.—; H 3.4; Cl 25.1.
Calculé: „ 47.7; „ 3.7; „ 25.6.

19. Acide cinnamique et acide trichloracétique. $2\,C_9H_8O_2 + CCl_3.COOH$. Des poids égaux des deux acides furent chauffés jusqu'à dissolution de l'acide cinnamique. Après refroidissement jusqu'à 60°—70° et cristallisation on filtra et on sécha à cette même température sur de la porcelaine dégourdie.

0.2478 gr. donnèrent 0.0834 gr. de H_2O et 0.4738 gr. de CO_2.
0.3620 „ „ 0.3488 „ „ AgCl.

Trouvé: C 52.1; H 3.7; Cl 23.8.
Calculé: „ 52.2; „ 3.7; „ 23.2.

20. Acide camphorique et acide acétique. $2\,C_{10}H_{16}O_4 + CH_3.COOH$. Les deux acides furent employés à poids égaux.

0.2550 gr. donnèrent 0.1746 gr. de H_2O et 0.5308 gr. de CO_2.

Trouvé: C 56.8; H 7.6.
Calculé: „ 57.4; „ 7.8.

L'acide acétique fut encore dosé de la manière suivante. 0.3142 gr. du produit d'addition furent dissous dans de l'eau; la solution fut distillée (en ajoutant de l'eau de temps en temps) tant que le distillatum était acide. Celui-ci fut titré; il exigea 3.5 c.c. d'une eau de baryte 0.1869 normale; calculé pour la formule donnée 3.7 c.c.

21. Acide camphorique et acide chloracétique. $2\,C_{10}H_{16}O_4 + CH_2Cl.COOH$. Les deux acides furent employés à poids égaux. Le produit d'addition fut séché à 60°—70° sur de la porcelaine dégourdie.

---

[1]) Les dosages de chlore suivants ont été faits d'après la méthode de Carius.

Digitized by Google

0.2558 gr. donnèrent 0.0839 gr. de AgCl.
Trouvé: Cl 8.1. Calculé: Cl 7.2.

22. Acide camphorique et acide dichloracétique. $2C_{10}H_{16}O_4 + CHCl_2.COOH$. L'acide camphorique fut dissous dans le même poids d'acide dichloracétique.

0.2594 gr. donnèrent 0.4648 gr. de CO_2.
0.3250 „ „ 0.1864 „ „ AgCl.
Trouvé: C 48.9; H —; Cl 14.2.
Calculé: „ 49.9; „ 6.4; „ 13.4.

23. Acide camphorique et acide trichloracétique. $2C_{10}H_{16}O_4 + CCl_3.COOH$. Cette combinaison fut préparée comme celle de l'acide cinnamique avec l'acide trichloracétique.

0.2512 gr. donnèrent 0.1338 gr. de H_2O et 0.4398 gr. de CO_2.
0.2414 „ „ 0.1840 „ „ AgCl.
Trouvé: C 47.7; H 5.9; Cl. 18.8.
Calculé: „ 46.9; „ 5.9; „ 18.9.

24. Acide camphorique et acide isobutyrique. $2C_{10}H_{16}O_4 + C_4H_8O_2$. Cette combinaison fut préparée comme les précédentes.

0.2498 gr. donnèrent 0.1786 gr. de H_2O et 0.5418 gr. de CO_2.
Trouvé: C 59.2; H. 7.9.
Calculé: „ 59.—; „ 8.2.

L'acide isobutyrique fut encore dosé comme nous l'avons indiqué pour l'acide acétique dans la combinaison de celui-ci avec l'acide camphorique 0.4884 gr. du produit d'addition $2C_{10}H_{16}O_4 + C_4H_8O_2$ furent distillés avec de l'eau; le distillat exigea 5.9 c. c. d'une eau de baryte 0.1869 normale; calculé pour la formule donnée 5.4 c. c.

Produits d'addition de phénols avec de l'acide phosphorique.

25. Phénol. $C_6H_5OH + H_3PO_4$. Le phénol (1 gr.) fut dissous à 150° dans de l'acide phosphorique[1]) (35 c c.); après cristallisation on filtra sur un entonnoir maintenu à 30°. La combinaison a l'odeur caractéristique du phénol; elle se dissout dans l'eau et fond de 61° à 69° en formant deux couches.

0.3623 gr. donnèrent 0.2225 gr. de $Mg_2P_2O_7$.
Trouvé: H_3PO_4 54.—. Calculé: H_3PO_4. 51.—.

26. Parabromophénol. $C_6H_4Br.OH + H_3PO_4$. Le bromophénol (1 gr.) fut dissous à 175° dans de l'acide phosphorique (45 c. c.). On

[1]) Pour cette expérience et celles qui suivent on s'est servi d'un acide phosphorique d'un poids spécifique de 1.75 à 1.76.

Digitized by Google

laissa refroidir jusqu'à 60° et on filtra sur un entonnoir maintenu à cette température. En tube capillaire la substance fond de 65°—75°; à 120° le liquide n'est pas encore clair.

0.3111 gr. donnèrent 0.1140 gr. de $Mg_2P_2O_7$.
Trouvé: H_3PO_4 32.2. Calculé: H_3PO_4 36.2.

27. Hydroquinone. $C_6H_4(OH)_2 + H_3PO_4$. L'hydroquinone (2 gr.) fut dissoute dans de l'acide phosphorique (20 c c.) chauffé à 160°; par le refroidissement la combinaison se dépose en tablettes onctueuses, qui furent filtrées sur un entonnoir maintenu à 50° et qui fondent de 145° à 153°; la masse liquide forme à environ 200° deux couches.

0.3405 gr. donnèrent 0.1356 gr. de H_2O et 0.4111 gr. de CO_2 [1]).
0.2463 „ „ 0.1421 „ de $Mg_2P_2O_7$ [2]).
Trouvé: C 32.— H 4.3; H_3PO_4 50.7
Calculé: C 34.6; „ 4.3; „ 47.1.

28. Paracrésol. $C_6H_4(CH_3)OH + H_3PO_4$. Le paracrésol (1 gr.) fut dissous dans de l'acide phosphorique (80 c.c.), chauffé à 165°. Par le refroidissement une masse cristalline se déposa.

0.3360 gr. donnèrent 0.1712 gr. $Mg_2P_2O_7$.
Trouvé: H_3PO_4 44.8. Calculé: H_3PO_4 47.6.

Produits d'addition de cétones avec de l'acide sulfurique.

29. Métaxylylméthylcétone. $C_6H_3(CH_3)_2COCH_3 + H_2SO_4$. La cétone fut chauffée avec précaution avec son poids d'acide sulfurique; par le refroidissement la combinaison se déposa.

0.1454 gr. donnèrent 0.1385 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: H_2SO_4 40.—. Calculé: H_2SO_4 39.8.

30. Pseudocumylméthylcétone. $C_6H_2(CH_3)_3COCH_3 + H_2SO_4$. On prit des poids égaux de cétone et d'acide.

0.4822 gr. donnèrent 0.4233 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: H_2SO_4 36.9. Calculé: H_2SO_4 37.7.

31. Benzile. $C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5 + H_2SO_4$. Le benzile (5 gr.) fut dissous au bain-marie dans de l'acide sulfurique ($7^1/_2$ c.c.). La combinaison qui se déposa par le refroidissement avait un point de fusion de 65° à 70°.

1.0606 gr. donnèrent 0.8066 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: H_2SO_4 31.9. Calculé: H_2SO_4 31.8.

---

[1]) On ajouta à la substance dans la nacelle de l'oxyde cuivrique.

[2]) La solution ammoniacale de la substance prit une teinte foncée. Une addition de peroxyde d'hydrogène la décolora lentement.

Digitized by Google

Produits d'addition d'aldéhydes avec de l'acide sulfurique.

32. Vanilline. $C_6H_3(OH)(OCH_3)COH + H_2SO_4$. La vanilline fut dissoute au bain-marie dans son poids d'acide sulfurique; par le refroidissement la combinaison se déposa, p. d. f. 95°—102°.

0.4447 gr. donnèrent 0.4258 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: H_2SO_4 40.2. Calculé: H_2SO_4 39.2.

33. Pipéronal. $2C_6H_3(O_2CH_2)COH + 3H_2SO_4$. L'aldéhyde (1 p.) fut dissoute au bain-marie dans de l'acide sulfurique ($2^1/_2$ p.). Par le refroidissement des tablettes se déposèrent, p. d. f. 70°—79°.

0.4689 gr. donnèrent 0.5636 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: H_2SO_4 50.5. Calculé: H_2SO_4 49.5.

Nous avons encore préparé un produit d'addition, que *l'acide pseudocumènesulfonique* donne avec *l'acide phosphorique*.

34. Acide pseudocumènesulfonique. $C_6H_2(CH_3)_3SO_3H + H_3PO_4$. L'acide sulfonique fut dissous à chaud dans son poids quadruple d'acide phosphorique. Par le refroidissement des aiguilles se déposèrent.

0.4552 gr. donnèrent 0.1745 gr. de $Mg_2P_2O_7$.
Trouvé: H_3PO_4 33.7. Calculé: H_3PO_4 32.9.

Parmi les acides organiques, qui ne nous ont pas donné de combinaisons avec l'acide sulfurique, nous citons les suivants.

Acide 1.3.5.triméthyl.6.benzoïque (acide mésitylènecarbonique. Pour la préparation de cet acide nous renvoyons le lecteur à un mémoire de M. van Scherpenzeel [1]). Il faut observer cependant, que l'acide mésitylènecarbonique se décompose facilement en chauffant sa solution dans l'acide sulfurique; de l'acide carbonique se dégage et l'acide mésitylène sulfonique se forme. Au lieu de chauffer l'acide mésitylglyoxylique avec l'acide sulfurique, comme M. van Scherpenzeel le prescrit, il vaut donc mieux faire réagir l'acide sulfurique à froid, tant qu'il y a dégagement d'oxyde de carbone.

Acide 1.2.4.5.tétraméthyl.3.benzoïque et acide 1.2.3.5.tétraméthyl.4.benzoïque. Le durène symétrique (p. d. f. 79°) et l'isodurène furent préparés selon le procédé indiqué par Claus et Foecking [1]). L'isodurène contenait

[1]) Ce Recueil XIX (1900) p. 377; XX (1901) p. 328.

Digitized by Google

encore de petites quantités de durène et des homologues. Pour la transformation de ces hydrocarbures en acides tétraméthylbenzoïques nous nous sommes servis de la méthode de M. GATTERMANN [2]). Nous ne les avons pas obtenus tout-à-fait purs. En chauffant de 50° à 60° leurs solutions dans l'acide sulfurique, il se dégagea un gaz.

Acides ortho-, méta- et parachlorobenzoïques. Nous devons ces acides à l'obligeance de M. MONTAGNE à Leyde.

Acide 1.3.5.trichloro-2-benzoïque. Le nitrile de cet acide fut préparé d'après V. MEYER et I. I. SUDBOROUGH [3]); pour sa transformation en acide nous nous servîmes de la méthode de M. SUDBOROUGH [4]). Le point de fusion de l'acide fut trouvé de 160° à 162°.

Acides ortho- et parabromobenzoïques.

Acide 1.3.dibromo-4-benzoïque. Le nitrile de cet acide fut préparé selon les indications de V. MEYER et I. I. SUDBOROUGH [5]); il fut transformé en acide de la même manière que le nitrile trichlorobenzoïque. Le point de fusion se trouvait à 167°—169°

Acide 1.3.dibromo-2-benzoïque. La 2.6.dibromoaniline fut transformée en nitrile [6]); celui-ci fut saponifié suivant la méthode de M. SUDBOROUGH [7]). Le point de fusion de l'acide se trouvait à 145°—147°. Nous l'avons purifié en le dissolvant à chaud dans de l'acide sulfurique concentré; il se dépose par le refroidissement.

En premier lieu nous fixons l'attention sur le fait suivant, qui ressort de nos observations. La plupart des acides benzoïques méthylés, que nous avons étudiés, donnent, de même que l'acide benzoïque lui-même, des combinaisons avec l'acide sulfurique. Ce sont les acides ortho- et paratoluique, 1.3.diméthyl.4.benzoïque, 1.2.diméthyl.4.ben-

---

[1]) Berichte **20** (1887) p. 3097.

[2]) Annales de LIEBIG **244**, p. 29; Berichte **32** (1899) p. 1116.

[3]) Berichte **27** (1894) p. 3151.

[4]) Journ. Chem. Soc. **67** (1895) p. 602.

[5]) Berichte **27** (1894) p. 1584. Le point de fusion du nitrile se trouve à 90°.5—92°, et non pas à 79°—80°, comme l'indiquent CLAUS et WEIL (Annales de LIEBIG **269**, p. 222).

[6]) Voir V. MEYER et I. I. SUDBOROUGH. Berichte **27** (1894) p. 584. V. MEYER, Ber. **28** (1895) p. 155.

[7]) l. c.

Digitized by Google

zoïque, 1.4.diméthyl.2.benzoïque, 1.3.diméthyl.5.benzoïque et 1.2.4.triméthyl.5.benzoïque [1]). — L'acide 1.3.5.triméthyl.6.benzoïque (mésitylènecarbonique) et très probablement aussi les acides 1.2.4.5.tétraméthyl.3.benzoïque (durènecarbonique) et 1.2.3.5.tétraméthyl.4.benzoïque (isodurènecarbonique) au contraire ne donnent pas de produits d'addition. Dans les trois acides nommés en dernier lieu les positions dans le noyau benzénique, situées en ortho par rapport au carboxyle, sont occupées par des groupes méthyle.

Evidemment la loi de Victor Meyer est applicable ici [2]). Comme ce savant l'a démontré [3]), l'éthérification par l'acide chlorhydrique de solutions méthylalcooliques des acides aromatiques est ralentie ou même empêchée presque totalement, quand l'hydrogène sur les deux places ortho par rapport au carboxyle est remplacé par d'autres atomes ou groupes d'atomes. V. Meyer tâche d'expliquer ces faits en admettant que les atomes ou groupes d'atomes, se trouvant en position ortho vis-à-vis du carboxyle, ralentissent ou empêchent l'éthérification par l'espace qu'ils remplissent. Cette interprétation a été généralement acceptée. Nombre d'observations analogues furent faites, parmi les-

[1]) Plusieurs de ces acides peuvent être facilement préparés en traitant les acétophénones correspondantes avec une lessive alcaline d'hypobromite de potassium. Le méthyle du groupe acétyle est transformé en même temps en tétrabromure de carbone, réaction déjà connue. Les cétones qui contiennent deux groupes méthyle en position ortho par rapport à l'acétyle donnent cependant — du moins ceci est le cas pour la mésitylméthylcétone et la durylméthylcétone — des tribromocétones, sans qu'il y ait formation de tétrabromure de carbone. Nous nous occupons depuis quelque temps avec M. Van Scherpenzeel de l'étude de ces tribromocétones et des circonstances qui déterminent le cours de la réaction.

[2]) M.M. Klages et Allendorff ainsi que M. Raikow ont fait des observations analogues aux nôtres et se prononcent dans le même sens (voir aussi Klages, Ber. 35 (1902) p. 2813).

[3]) Voir: Ber. 27 (1894) p. 1580; 28 (1895) p. 1254. — V. Meyer et Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie II p. 543.

Digitized by Google

quelles nous citons celles qui ont rapport à des cétones [1]), à des quinones et à des amines aromatiques [2]), dans lesquelles l'hydrogène dans les deux positions ortho vis-à-vis des groupes CO et AzR_2 est substitué. La formation de dérivés (oximes et hydrazones pour ce qui concerne les cétones et les quinones, combinaisons quaternaires pour ce qui concerne les amines) est alors entravée, tandis que ces dérivés sont facilement obtenus avec les corps non substitués en ortho. La loi de V. Meyer donnant aussi une explication pour ces faits, elle pouvait être assez généralement appliquée.

Tandis que les résultats que nous venons de citer s'accordent tout-à fait avec la loi de Meyer, il y a cependant d'autres faits qui, à ce qui nous semble, rendent nécessaire d'étendre la loi, et qui pour cette raison sont d'une importance plus générale.

Tandis que les acides aromatiques étudiés, dans lesquels les deux places ortho par rapport au carboxyle ne sont pas substitués par des groupes CH_3, sont très stables vis-à-vis de l'acide sulfurique, même à chaud, les acides contenant deux groupes CH_3 en ortho sont au contraire facilement décomposés par l'acide sulfurique avec formation d'hydrocarbure [3]) et dégagement d'acide carbonique. Ceci est le cas pour les acides mésitylènecarbonique, durènecarbonique et isodurènecarbonique. — Conformément à ces observations nous trouvâmes, que l'acide mésitylènesulfonique est instable [4]) et donne du mésitylène en le traitant avec des acides, par exemple avec de l'acide acétique bouillant de 50 p. 100,

---

[1]) Entre autres par V. Meyer, Ber. 29 (1896) p. 830 et 836.

[2]) E. Fischer, Ber. 33 (1900) p. 345 et 1967.

[3]) L'hydrocarbure donne des quantités plus ou moins grandes d'acide sulfonique ou subit une transformation plus profonde comme dans le cas du durène.

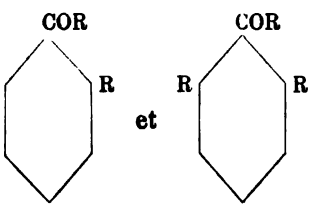
[4]) L'acide sulfonique du durène symétrique est de même instable; l'acide sulfurique concentré le décompose pour la plus grande partie avec formation de durène [Jacobsen, Ber. 19 (1886) p 1210].

Digitized by Google

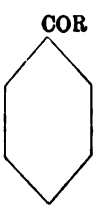
tandis qu'on obtient des acides sulfoniques stables sous ces conditions par l'action de l'acide sulfurique sur le toluène, sur l'ortho-, le méta- et le paraxylène et sur le pseudocumène. — Nous trouvâmes de même que les cétones aromatiques $R.CO.CH_3$, dans lesquelles R est un groupe phényle méthylé, sont stables vis-à-vis de l'acide sulfurique, à l'exception de la mésityl-, de la duryl- et de l'isodurylméthylcétone.

Il suit de ce que nous venons de dire, que la présence de deux groupes méthyle en ortho n'entrave pas toujours les réactions, mais que parfois elle les favorise. La stabilité des acides et des cétones, ayant des groupes méthyle en position ortho vis-à-vis du carboxyle, du groupe SO_3H ou de l'acétyle, leur résistance contre l'action de quelques réactifs est moindre que celle des corps correspondants qui ont de l'hydrogène dans l'une ou dans les deux positions ortho.

Des observations analogues ont déjà été faites par d'autres chimistes. M.M. Klages et Lickroth [1]) trouvèrent, que les cétones de la formule



sont décomposées par l'acide phosphorique bouillant [2]), tandis que les cétones



[1]) Ber. 32 (1899) p. 1549.

[2]) Un chauffage de huit heures décompose les cétones de la première formule pour 20—30 p. 100, celles de la seconde entièrement. — R sont des groupes hydrocarbonés aliphatiques quelconques.

Digitized by Google

et celles substituées en méta ou para restent intactes. Ils examinèrent aussi quelques acides benzoïques substitués et purent constater, que les acides mésitylènecarbonique et durènécarbonique sont décomposés par l'acide phosphorique bouillant en acide carbonique et en hydrocarbure. Avec l'acide iodhydrique cette décomposition a lieu à 160°; l'acide 1.2.3.4.tétraméthyl.5.benzoïque reste intact sous ces conditions.

M. Weiler [1]) fait mention de la décomposition du mésitoylmésitylène et du benzoylmésitylène en acide mésitylénique resp. en acide benzoïque et en mésitylène en chauffant ces cétones avec des hydracides.

M.M. E. Fischer et Gibbe [2]) ont constaté, que les aldéhydes aromatiques substituées en ortho sont transformées en acétals tout aussi bien et parfois même plus rapidement que celles qui n'ont pas des substituants en ortho.

M. van Romburgh [3]) a trouvé, que dans la 2.3.4.6.tétranitrophényl.1.méthylnitramine le groupe nitro, placé en 3, est devenu si mobile, qu'on peut le substituer facilement par OH, OCH_3, etc.

M. Blanksma [4]) a fait des observations analogues. Dans le 2.3.4.6 tétranitro.1.phénol le groupe nitro en 3 peut être remplacé par OH,OCH_3,AzH_2, etc. Dans le 3.chloro.2.4.6.trinitro.1 phénol c'est l'atome de chlore qui est mobile. Le pentanitrophénol (OH en 1) contient deux groupes nitro qui sont facilement substitués, ce sont ceux en 3 et 5.

Ces observations, qui pourraient sans doute être considérablement augmentées, font voir, qu'il y a lieu de modifier nos idées sur l'influence qu'exercent dans les corps aromatiques deux substituants en ortho. D'après les idées

---

[1]) Ber. 32 (1899) p. 1908.

[2]) Ber. 31 (1898) p. 545.

[3]) Ce Recueil VIII (1889) p. 282.

[4]) Ce Recueil XXI (1901) p. 254. Voir aussi le mémoire de M. Blanksma p. 327 de cette livraison.

Digitized by Google

reçues deux substituants en ortho entravent toujours les réactions. Ils peuvent cependant tout aussi bien les activer. La stabilité du groupe qu'ils enclavent est alors diminuée au lieu d'être augmentée, la mobilité des atomes de ce groupe est agrandie.

Citons encore l'observation suivante de V. Meyer [1]). L'acide β. benzoylpropionique triméthylé symétrique donne du mésitylène et de l'acide succinique en le traitant à chaud avec de l'acide iodhydrique, et non pas l'acide triméthylphénylbutyrique que Meyer comptait obtenir. Celui-ci attribue la facile décomposition de l'acide cétonique à la présence du groupe carbonyle, il avoue cependant que d'autres acides cétoniques ne sont pas décomposés de cette manière. Il était trop convaincu de l'influence entravante des groupes méthyle en ortho pour pouvoir attribuer à leur présence le cours imprévu de la réaction.

Les acides benzoïques halogénés se comportent tout autrement que les acides méthylés. Ceux que nous avons préparés ne sont pas décomposés par l'acide sulfurique; dans dans un cas seulement nous avons obtenu un produit d'addition. Evidemment les halogènes et le méthyle influencent d'une manière tout-à-fait différente le carboxyle; ils n'agissent pas seulement en raison de l'espace qu'ils occupent, mais exercent en outre une action spécifique différente.

Les substances décrites dans ce mémoire doivent-elles être envisagées comme des combinaisons moléculaires ou atomiques? Dans le premier cas on pourrait les comparer aux sels contenant de l'eau de cristallisation. La teneur en molécules d'eau de ces derniers varie cependant entre des limites assez étendues, tandis que nos corps ont une composition beaucoup plus simple; ce fait indique, qu'on a affaire ici à des combinaisons atomiques. Les savants qui,

---

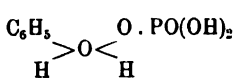
[1]) Ber. 28 (1895) p. 1269. — F. Muhr. Ber. 28 (1895) p. 3125.

Digitized by Google

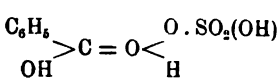
dans ces dernières années, se sont occupés de substances analogues, sont tous du même avis.

Dans ces derniers temps M.M. Baeyer et Villiger ont soutenu dans une série de mémoires [1]) l'hypothèse, que dans les corps organiques l'oxygène doit être considéré parfois comme quadrivalent. Ils disent par exemple [2]): „Organische Verbindungen aller Art verhalten sich complexen Saeuren gegenueber wie Basen und geben unter geeigneten Bedingungen kristallisirte Salze. Durch verschiedene Umstaende wird die Basicitaet des Sauerstoffs so erhoeht, dass auch gewoehnliche Saeuren gut krystallisirte Salze geben, wie z. B. beim Cineol. Diese Salze werden wie die Salze schwacher Ammoniakbasen durch Wasser zersetzt". Les produits d'addition de cétones et d'aldéhydes avec des acides sont comptés par eux comme appartenant à cette catégorie de corps. Si leur interprétation est juste, les combinaisons d'acides avec des acides et de phénols avec de l'acide phosphorique, que nous avons préparées, doivent être envisagées aussi sans aucun doute comme une espèce de sels, dans lesquels un atome d'oxygène est quadrivalent.

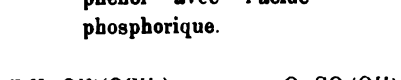
On obtient alors par exemple les formules suivantes:



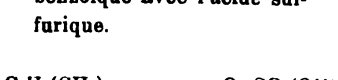
produit d'addition du phénol avec l'acide phosphorique.



produit d'addition de l'acide benzoïque avec l'acide sulfurique.



produit d'addition de la vanilline avec l'acide sulfurique.



produit d'addition de la métaxylylméthylcétone avec l'acide sulfurique.

[1]) Ber. **34** (1901) p. 2679 et 3612; **35** (1902) p. 1201. On trouve un résumé de la littérature sur l'oxygène quadrivalent dans le mémoire de M. Walden, Ber. **34** (1901) p. 4185.

[2]) Ber. **34** (1901) p. 2680.

Digitized by Google

Pour les combinaisons que différents phénols, aldéhydes, cétones, acides et éthers d'acides donnent avec des acides, une tout autre interprétation est cependant possible qui, à ce qui nous semble, mérite une attention sérieuse. Cette interprétation a été déjà donnée par M.M. Klages et Lickroth [1]), par M. Raikow [2]) et aussi par nous [3]). M.M. Pictet et Genequand [4]) l'adoptent aussi pour leur produit d'addition de l'acide acétique avec l'acide azotique. Quant aux autres corps organiques, dont parlent M.M. Baeyer et Villiger, et dans lesquels suivant ces savants un atome d'oxygène peut de même devenir quadrivalent sous certaines conditions, ils ont une tout autre constitution et sortent du cadre de cette discussion.

Dans tous les produits d'addition des phénols, aldéhydes, cétones, acides et éthers d'acides avec des acides l'un des composants contient un atome d'oxygène, joint par liaison double à un autre atome ($>C=O$, $\equiv P=O$), tandis que l'autre composant porte un groupe hydroxyle. Dans ces circonstances l'hypothèse semble justifiée, que les deux groupes se combinent en formant le groupement $R<^{OH}_{O-}$. On obtient alors p. e. pour les combinaisons nommées page 363 les formules suivantes:

$C_6H_5-O-P\equiv(OH)_4$
produit d'addition du phénol avec l'acide phosphorique.

$C_6H_5-C<^{OH}_{OH}_{O.SO_2(OH)}$
produit d'addition de l'acide benzoïque avec l'acide sulfurique

$C_6H_3(OH)(OCH_3)-C<^{H}_{OH}_{O.SO_2(OH)}$
produit d'addition de la vanilline avec l'acide sulfurique.

$C_6H_3(CH_3)_2>C<^{OH}_{CH_3}_{O.SO_2(OH)}$
produit d'addition de la métaxylylméthylcétone avec l'acide sulfurique.

---

[1]) Ber. 32 (1899) p. 1549 — Voir cependant Ber. 35 (1902) p. 2313.
[2]) Chemiker Zeitung 1900, p. 367; 1901, p. 1134.
[3]) Ce Recueil XVIII p. 211.
[4]) Ber. 35 (1902) p. 2526.

Digitized by Google

Il est clair, que de telles combinaisons seront peu stables, ce que l'expérience confirme.

Il nous semble prématuré de vouloir décide déjà maintenant laquelle des deux conceptions, celle de M.M. Baeyer et Villiger ou celle qui a été développée en dernier lieu, doit être admise.

Nous voulons encore en quelques mots fixer l'attention sur les combinaisons intéressantes que donne l'acide camphorique avec d'autres acides, et dans lesquelles deux molécules du premier acide sont toujours liées à une molécule de l'autre.

Comme une molécule d'un acide peut se combiner avec une molécule d'un second, deux molécules du même acide pourront entrer en combinaison [1]). Ceci est évidemment le cas pour l'acide camphorique; le produit d'addition qui se forme, et qui contient des groupes carboxyle, s'unit encore dans les cas étudiés par nous avec une molécule d'un autre acide, ce qui peut avoir lieu de différentes manières.

Mentionnons de même le produit d'addition de l'acide pseudocumènesulfonique avec l'acide phosphorique, dans lequel un acide anorganique s'est combiné avec le reste SO_3H de l'acide sulfonique.

En terminant, nous remercions M.M. I. van Lonkhuyzen et M. van Breukeleveen du dévouement, avec lequel ils nous ont assistés dans ces recherches.

Delft/Amsterdam, Août 1902.

---

[1]) Pour l'acide acétique par exemple ceci a déjà été démontré par des observations de nature tout à fait différente (sels acides, poids de vapeur anormal).

Digitized by Google

366

Sur la transposition intramoléculaire chez les halogène-acétanilides et sa vitesse [1]) I.

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

J'ai déjà fixé l'attention [2]) sur le fait, que la facile bromation, la nitration et la sulfonation des dérivés de l'aniline et du phénol peuvent être expliquées en admettant, que les atomes d'halogène ou les groupes AzO_2 et SO_3H entrent d'abord dans la chaîne latérale, et qu'ils sont transportés ensuite par transposition intramoléculaire dans le noyau benzénique. Quoiqu'on connaisse déjà un grand nombre de combinaisons contenant des groupes liés à O ou Az, dans lesquelles ces groupes changent de place avec un atome d'hydrogène dans le noyau sous l'influence de certains agents chimiques, on ne savait pas encore jusqu'ici avec une certitude absolue, que nous avons affaire pour un de ces cas, à une migration d'atomes ou de groupes dans une seule molécule, et non pas avec une réaction à laquelle plusieurs molécules prennent part, ce qui n'est pas improbable suivant quelques auteurs [3]).

Dans le but d'examiner cette question il était nécessaire

[1]) Voir la communication dans la séance de l'Acad. des Sciences d'Amsterdam du 28 Juin 1902. Après l'apparition de cette note MM. CHATTAWAY et ORTON m'ont communiqué qu'ils avaient fait, il y a deux ans environ, des expériences analogues aux miennes sur la vitesse de transformation de la chloracétanilide.

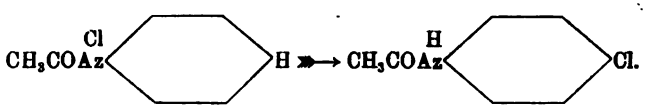
[2]) Ce Rec. **21**, 281.

[3]) e. a. ARMSTRONG. Journ. Chem. Soc. **77**, 1053.

Digitized by Google

de connaître la vitesse de la réaction. Si la réaction était monomoléculaire, nous avions affaire avec une transposition intramoléculaire réelle; une réaction bimoléculaire indiquerait une transformation double entre deux molécules.

Comme exemple propre à cette recherche M. le prof. Lobry de Bruyn a fixé mon attention sur la transformation de l'acétylchloroanilide en p. chloroacétanilide sous l'influence de l'acide chlorhydrique, découverte par M. Bender [1]):



On sait qu'on peut déterminer la quantité de la chloroacétanilide par addition d'iodure de potassium en solution acétique et titrage de la quantité d'iode libre au moyen de $Na_2S_2O_3$, la parachloroacétanilide ne réagissant pas avec l'iodure de potassium:

$$C_6H_5AzClCOCH_3 + 2HI = C_6H_5AzHCOCH_3 + HCl + I_2$$

L'acétylchloroanilide fut préparée suivant les indications de MM. Chattaway et Orton [2]) en agitant une solution de chlorure de chaux contenant du bicarbonate de potassium avec de l'acétanilide. On voit qu'après une demi-minute à une minute environ l'acétanilide s'est dissoute presque entièrement, et après quelques minutes l'acétylchoroanilide se sépare à l'état cristallisé. M.M. Chattaway et Orton indiquent que ce corps est instable et transformé spontanément en parachloroacétanilide. Un examen plus détaillé me fit voir, que cela est dû à l'influence de la lumière. Ainsi l'acétylchloroanilide fut transformée en p. chloroacétanilide par une insolation de 14 jours (14—28 Mai), le temps étant pluvieux, tandis que par un beau jour de Juin le corps était transformé totalement en une journée. De la même

[1]) Ber. 19, 2273. — Slossen, Ber. 28, 3265.
[2]) Journ. Chem. Soc. 79, 278.

Digitized by Google

manière il fut constaté, que le dérivé bromé analogue $C_6H_5 . AzBr . COCH_3$ fut transformé totalement en p. bromoacétanilide en 3 à 4 heures pendant l'après-midi d'un beau jour de Juin, et par la lumière d'un bec Auer en 70 heures. Dans la lumière diffuse la transformation fut complète en quelques jours, tandis que tous deux, les dérivés bromé et chloré, peuvent être conservés inaltérés dans l'obscurité.

On voit donc que le brome et le chlore liés à Az sont transmis dans le noyau par l'influence de la lumière. En consultant la littérature, j'ai trouvé que M. Bamberger [1]) avait démontré déjà que la phénylnitramine est transformée en o. et p. nitraniline par l'action de la lumière, tandis qu'il avait constaté aussi que la phénylnitrosohydroxylamine est décomposée promptement par l'action de la lumière directe du soleil, et même quelquefois fait explosion; dans ce cas la réaction est plus complexe, la première phase de la réaction étant probablement la migration du groupe AzO dans le noyau. Récemment M.M. Wacker et Knipscheer [2]) ont démontré que l'azoxynaphtaline et l'azoxybenzène sont transformés en dérivés oxyazoïques par l'action de la lumière directe du soleil. On voit donc que Br, Cl et O et les groupes AzO_2 et AzO se transmettent, par l'influence de la lumière du soleil, de la chaîne latérale dans le noyau et changent de place avec un atomed'hydrogène en position para ou ortho [3]).

Dans la communication précédente j'ai encore fixé l'attention sur l'analogie du groupe CH_3 avec les groupes AzH_2 et OH. On peut constater maintenant une différence. Tandis que la lumière favorise l'entrée des atomes et des

---

[1]) Ber. **27**, 364 et 1554; **34**, 66.

[2]) Wacker, Ann. **317**, 383. Proc. verb. de l'Acad. des Sciences d'Amsterdam du 31 Mai 1902. Voir aussi Ciamician et Silber. Ber. **34**, 2040.

[3]) Pour les dérivés du phénol avec des atomes ou groupes liés à l'oxygène des expériences analogues pour démontrer l'effet de la lumière n'ont pas encore été faites. Il est probable qu'aussi dans ce cas la lumière du soleil exercera une influence sur la migration des atomes ou groupes de la chaîne latérale dans le noyau.

Digitized by Google

groupes dans le noyau chez les dérivés de l'aniline, on voit que dans les corps contenant un groupe CH_3 la lumière fait entrer par préférence le chlore et le brome dans la chaîne latérale, p. e. lors de la bromation et chloration du toluène [1]). Il suffit de citer ici encore les expériences de M.M. Srpek [2]) et Errera [3]) qui ont démontré, qu'en chlorurant le parabromotoluène, on obtient le chlorure de parabromobenzyle, mélangé avec le bromure de parabromobenzyle; dans ce cas le brome a quitté partiellement le noyau et est introduit dans la chaîne latérale.

La détermination de la vitesse de la réaction fut exécutée de la manière suivante.

3 à 4 Grammes de l'acétylchloroanilide furent dissous dans 100 c. c. d'acide acétique glacial (99 à 100 %). La solution fut diluée avec de l'eau, 10 c.c. d'acide chlorhydrique, contenant 2.9127 gr. de HCl, furent ajoutés et ensuite la solution fut portée par addition d'eau à un volume de 500 c.c. La solution fut introduite dans une fiole noire et chauffée à 25° dans un thermostat. La température de 25° étant atteinte, 50 c.c. de la solution furent enlevés avec une pipette et portés dans environ 100 c.c. d'eau pour arrêter la réaction; ensuite on ajouta un excès d'une solution d'iodure de potassium, et on titra l'iode mis en liberté avec une solution de $Na_2S_2O_3$ (0.150 N).

---

[1]) L'explication de cette différence doit être cherchée probablement dans le dégagement de chaleur, quand un atome ou groupe est transporté de la chaîne latérale dans le noyau. On sait p. e. que la transformation de l'acétylchloroanilide en para-chloroacétanilide est accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable; ce dernier corps est donc le plus stable. Pour les dérivés du toluène l'absorption ou le dégagement de chaleur, qui est accompagné d'une transposition d'un atome ou groupe de la chaîne latérale dans le noyau, n'est pas encore connu autant que je sâche. Cette question mérite d'être examinée. — Schramm. Ber. **18**, 608.

[2]) Monatsh. f. Chem. **11**, 431.

[3]) Gazz chim. Ital. **17**, 202.

Digitized by Google

Les résultats obtenus sont les suivants:

t en heures	c c. de $Na_2S_2O_3$	k
0	49.3	
$^1/_2$	42	0.160
1	35.6	0.162
$1^1/_2$	30.25	0.163
2	25.75	0.162
$2^1/_2$	21.8	0.163
3	18.5	0.160
4	13.8	0.160
6	7.3	0.160
8	4.8	0.162
		moyenne = 0,161

En appliquant la formule pour la réaction monomoléculaire $k = \frac{1}{t} l \frac{A}{A - X}$, on trouve des valeurs pour k qui peuvent être considérées comme constantes. — Il est donc prouvé, que la réaction est en effet monomoléculaire et que nous avons affaire ici à une migration intramoléculaire réelle.

Si l'on emploie au lieu de 10 c.c. d'acide chlorhydrique 20 c.c., on trouve les nombres suivants:

t en heures	c.c. de $Na_2S_2O_3$	k
0	24.5	
$^1/_4$	18.1	0.303
$^1/_2$	13.3	0.305
$^3/_4$	9.7	0.309
1	7.1	0.309
$1^1/_4$	5.2	0.310
$1^1/_2$	3.9	0.305
$1^3/_4$	2.9	0.305
2	2.1	0.307
		moyenne = 0,307

La valeur moyenne pour k est donc, pour $t = {}^1/_4$ d'heure, 0.307; ou pour $t = {}^1/_2$ heure k est 0.614.

Digitized by Google

On voit donc que la quantité double d'acide chlorhydrique a augmenté la vitesse presque quatre fois.

En remplaçant l'acide chlorhydrique par de l'acide sulfurique de la même concentration on voit que la transformation va très lentement, une constante n'ayant pas été trouvée (au commencement 32.8 c.c. de $Na_2S_2O_3$, après 24 heures 29 c.c. de $Na_2S_2O_3$).

Dans un milieu d'acide acétique de 99 à 100 % la réaction marche extraordinairement plus vite que dans de l'acide dilué, de sorte qu'il suffit d'ajouter très peu d'acide chlorhydrique pour la compléter; voici les expériences.

Le corps fut dissous dans de l'acide acétique glacial et 3 resp. 5 c.c. d'une solution d'acide chlorhydrique dans de l'acide acétique (préparée en faisant passer un courant de HCl dans de l'acide acétique glacial) furent ajoutés.

La quantité d'acide chlorhydrique ajoutée à 500 c.c. de la solution n'était que de 13.5 m.gr., donc pas encore la $^1/_{200}$ partie de la quantité d'acide chlorhydrique présent dans l'expérience antérieure avec de l'acide acétique aqueux.

Le changement progressif de la réaction était comme suit.

t en heures	c.c. de $Na_2S_2O_3$		
	3 c.c. de HCl (13.5 mgr. HCl)	3 c.c. de HCl	5 c.c. de HCl (22.5 mgr. HCl)
0	14.6	30.3	23.7
$^1/_2$	13.7	29.7	19.1
1	12.2	28	13.4
$1^1/_2$		24	8.5
2	8.6	22.6	4.9
$2^1/_2$	6.5	19.8	2.65
3	4.9	17.2	1.2
$3^1/_2$	3.5	14.2	
4	2.3	12.4	
$4^1/_2$	1.8	10.5	

En calculant k suivant la formule $k = \frac{1}{t} l \frac{A}{A - x}$, on voit qu'il s'élève continuellement, ce qui indique que la quan-

Digitized by Google

tité du catalysateur augmente. En effet, en répétant l'expérience, j'ai trouvé après la réaction une quantité plus notable d'acide chlorhydrique (pesé comme AgCl), que celle qui correspond à la quantité ajoutée.

La représentation graphique des chiffres démontre clairement que nous avons affaire ici à une réaction dont la vitesse est accélérée par augmentation du catalysateur [1]). Dans l'expérience avec de l'acide acétique aqueux une petite augmentation du catalysateur sur la grande quantité d'acide chlorhydrique n'est pas perceptible.

Aussi quand on n'ajoute pas d'acide chlorhydrique, mais en mettant de côté la solution dans de l'acide acétique glacial dans l'obscurité, on obtient le même type du changement progressif de la réaction. — 10 c.c. d'une solution dans de l'acide acétique glacial furent titrés de jour en jour avec

13; 12; 9; 6,7; 3,7; 2,6; 1,5 et 1 c.c. de $Na_2S_2O_3$.

Ces chiffres font ressortir de nouveau le caractère d'une réaction accélérée par augmentation de la quantité du catalysateur.

D'ailleurs on voit que ce n'est pas l'acide acétique qui fait commencer et continuer la réaction, mais que la transformation est due à la présence du catalysateur, formé par le produit lui-même; dans le premier cas on aurait dû pouvoir calculer une constante au moyen de la formule pour la réaction monomoléculaire, ce qui n'est pas le cas.

En exposant la solution à la lumière, la transformation est complète en un jour. Une solution de la parachloro-phénylacétylchloramine dans de l'acide acétique glacial est transformée plus lentement à savoir en deux jours par exposition à la lumière, tandis qu'une solution mise de côté dans l'obscurité, titrée de jour en jour, donnait les nombres 12.1; 11.2; 8.9; 5 et 2 c.c. de $Na_2S_2O_3$; une solution dans de l'acide acétique de 50% donnait 10.6; 10.5; 9.9 et 9.5 c.c. de $Na_2S_2O_3$.

---

[1]) Ostwald. Lehrbuch der Allgem. Chem. T. II, 2e part., 266.

Digitized by Google

On voit donc que la transformation qui est complète en 10 jours dans l'obscurité est finie déjà après un jour dans la lumière, tandis que la réaction va beaucoup plus vite dans l'acide acétique glacial que dans l'acide acétique aqueux.

Nous avons donc affaire ici à un cas tout à fait analogue à celui de la décomposition spontanée des acides alkylsulfuriques et de la nitrocellulose, mentionnée par M. Ostwald (l. c.); on sait que ces décompositions peuvent être prévenues par l'addition d'une trace de $CaCO_3$ ou de K_2CO_3.

La transposition intramoléculaire en solution alcoolique a lieu d'une manière analogue; en chauffant au bain-marie elle peut devenir tellement violente, suivant M.M. Chattaway et Orton, que l'alcool commence à bouillir. Par addition d'une trace de Na_2CO_3 elle peut être prévenue, comme l'a constaté M. Armstrong.

Des expériences précédentes il résulte:

1°. que la transformation de l'acétylchloroanilide et parachloroacétanilide est une réaction monomoléculaire, et qu'elle représente par conséquent une transposition intramoléculaire réelle. Elle peut donc être comparée avec la transformation des bromamides sous l'influence de l'alcali caustique, étudiée par M.M. Van Dam et Aberson [1]);

2°. que la transformation de l'acétylchloroanilide en solution acétique ou alcoolique est due à la formation d'un catalysateur qui exerce une influence accélératrice (surtout à la lumière); cela peut être empêché par addition d'un peu de carbonate ou d'acétate de soude, qui s'emparent du catalysateur.

Enfin il est à remarquer que le Br, Cl, O, AzO_2 et AzO, liés à Az, changent de place avec un atome d'hydrogène du noyau sous l'influence de la lumière.

Cette étude sera continuée dans plusieurs directions.

Amsterdam, Sept. 1902.

Laboratoire de chimie organique de l'Université.

---

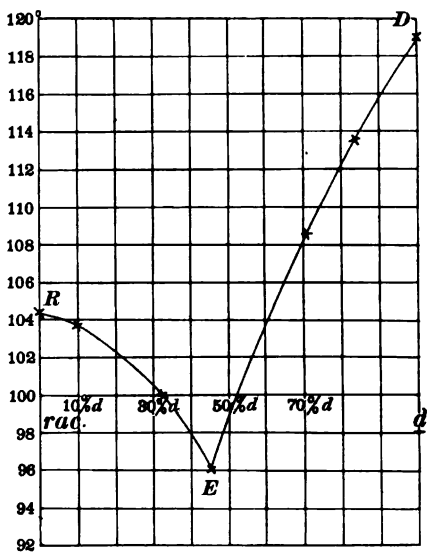
[1]) Rec. 18, 318.

Digitized by Google

Sur la nature du dérivé diformalique inactif de l'acide tartrique racémique,

PAR *M.* W. E. RINGER.

M.M. LOBRY DE BRUYN et ALBERDA VAN EKENSTEIN, ayant préparé les dérivés diformaliques des acides d- et l-tartriques et racémique [1]), la question se posait d'établir, comme p. e. dans les cas étudiés par M. ADRIANI [2]), si le dérivé inactif constituait une combinaison racémique, oui ou non. Dans ce but j'ai déterminé la courbe de fusion de mélanges des deux dérivés dextrogyre et inactif; la courbe, construite au moyen des nombres obtenus, indique au premier abord déjà que le dérivé inactif est bien réellement une combinaison racémique.



[1]) Ce Recueil **20**, 331. **21**, 310.

[2]) Z. f. phys. Ch. **33**, 453; **36**, 169. Ce Rec. **19**, 183 (1900). — BAKHUIS ROOZEBOOM. Z. f. phys. Ch. **28**, 499 (1899).

Digitized by Google

Voici les points de fusion maximum trouvés pour ces mélanges:

dér. dex.	83%	70%	45%	30.2%	10.2%	dér. inact.
119°,2	113°.6	108°,4	96°	100°	103°,7	104°,4

Le point eutectique correspond par conséquent à une composition d'environ 45% du dérivé dextrogyre sur 55% du dérivé racémique.

Il est à remarquer, que l'addition de 2.5 et même de 5% du dérivé actif au dérivé racémique ne fait pas baisser sensiblement le point de fusion du dernier; la forme initiale de la partie gauche de la courbe correspond à ce phénomène. Il résulte de cette forme que le dérivé racémique à son point de fusion est dissocié jusqu'à un certain degré dans les deux dérivés actifs.

Amsterdam, Sept. 1902.

Lab. d. chim. inorgan.
de l'Univ.

Digitized by Google

L'action de l'acide azotique réel sur les amides aromatiques di-orthosubstituées,

PAR *M.* P. J. MONTAGNE.

Introduction.

En étudiant l'action de l'acide azotique réel sur les amides de quelques acides chloronitrobenzoïques, j'ai observé [1]), que les dérivés avec un groupe en position ortho par rapport au groupe amido se décomposent plus difficilement par l'acide azotique réel, que les amides, dont les deux places en position ortho sont libres.

En supposant que la cause de cette différence soit d'ordre stérique, on peut s'attendre à ce que les amides, dans lesquelles se trouvent deux groupes en position ortho par rapport au groupe amido, ne soient pas décomposées du tout, ou très difficilement.

La rapidité de la réaction est cependant inégale aussi dans les trois classes des amides elles-mêmes. Les amides simples se décomposent plus rapidement que les méthylamides, et on peut s'attendre à ce que l'influence des deux groupes en position ortho soit le plus fort sur les diméthylamides, le plus faible sur les amides simples.

Pour la solution de cette question j'ai choisi les amides de deux acides: dans l'un se trouvent deux groupes nitro

---

[1]) Rec. XIX, p. 76.

Digitized by Google

en position ortho, dans l'autre deux atomes de chlore; les atomes ou groupes, qui se trouvent de plus dans le noyau n'auront que peu d'influence sur cette question.

Les deux acides indiqués sont les suivants:

1. l'acide 2 . 4 . 6 . trinitrobenzoïque;
2. l'acide 2 . 4 . 6 . trichloro . 3 . nitrobenzoïque.

Le résultat obtenu dans l'action de l'acide azotique réel sur les trois amides de ces deux acides était parfaitement d'accord avec la supposition mentionnée:

Les amides simples se décomposaient assez rapidement en donnant du protoxyde d'azote et l'acide correspondant.

Les monométhylamides ne se décomposaient pas; elles se transformaient en méthylnitramides, qui n'étaient plus attaquées.

Les diméthylamides ne se décomposaient pas non plus; abandonnées pendant quelques jours à l'action de l'acide azotique, elles n'étaient qu'insensiblement attaquées.

L'influence des deux groupes en position ortho se montrait encore d'une autre façon. Par la nitration à 0° des monométhylamides de l'acide 3 . chloro . 6 . nitrobenzoïque et de l'acide 4 . chloro . 3 . nitrobenzoïque j'avais obtenu les nitramides correspondantes. La constitution en fut déterminée par un traitement avec le gaz ammoniaque sec, qui eut lieu selon l'équation indiquée dans un mémoire précédent [1]).

En appliquant cette méthode, il ressortit, que les nitramides ne se décomposent pas par l'ammoniaque sèche, peut-être à cause d'une difficulté de nature stérique, à laquelle sont attribuées aussi les anomalies observées dans l'éthérification des acides ortho-substitués et dans la saponification de leurs éthers.

J'ai tâché de déterminer la constitution par ébullition avec de l'acide sulfurique dilué (6 vol. d'eau et 10 vol. d'acide sulfurique); on pouvait s'attendre à une décomposition dans deux directions:

---

[1]) Rec. XIX p. 66.

Digitized by Google

$$1.\ -C\begin{cases}O\\ Az\begin{cases}CH_3\\ AzO_2\end{cases}\end{cases} + HOH = -C\begin{cases}O\\ Az\begin{cases}CH_3\\ H\end{cases}\end{cases} + HO.AzO_2$$

$$2.\ -C\begin{cases}O\\ Az\begin{cases}CH_3\\ AzO_2\end{cases}\end{cases} + HOH = -C\begin{cases}O\\ OH\end{cases} + H.Az\begin{cases}CH_3\\ AzO_2\end{cases}$$

Il n'était pas probable, que la réaction eût lieu selon l'équation 2, ce qui aurait été la saponification d'une amide avec deux groupes en position ortho. Pourtant cela parut être le cas avec l'une des deux nitramides.

Le dédoublement par l'acide sulfurique fournit le résultat suivant:

La méthylnitramide de l'acide trinitrobenzoïque se décomposa en monométhylamide de l'acide trinitrobenzoïque et en acide azotique selon l'équation:

$$(AzO_2)_3.C_6H_2.C\begin{cases}O\\ Az\begin{cases}CH_3\\ AzO_2\end{cases}\end{cases} + HOH =$$

$$(AzO_2)_3.C_6H_2.C\begin{cases}O\\ Az\begin{cases}CH_3\\ H\end{cases}\end{cases} + OH.AzO_2.$$

L'acide trinitrobenzoïque ne fut pas obtenu; la décomposition eut donc lieu exclusivement selon l'équation 1.

La monométhylnitramide de l'acide trichloronitrobenzoïque fournit 1. la monométhylamide de l'acide trichloronitrobenzoïque et 2. l'acide trichloronitrobenzoïque, selon les équations:

$$1.\ Cl_3.AzO_2.C_6H.C\begin{cases}O\\ Az\begin{cases}CH_3\\ AzO_2\end{cases}\end{cases} + HOH =$$

$$Cl_3.AzO_2.C_6H.C\begin{cases}O\\ Az\begin{cases}CH_3\\ H\end{cases}\end{cases} + OH.AzO_2.$$

$$2.\ Cl_3.AzO_2.C_6H.C\begin{cases}O\\ Az\begin{cases}CH_3\\ AzO_2\end{cases}\end{cases} + HOH =$$

$$Cl_3.AzO_2.C_6H.C\begin{cases}O\\ OH\end{cases} + H.Az\begin{cases}CH_3\\ AzO_2\end{cases}.$$

Digitized by Google

Pour démontrer, que l'acide trichloronitrobenzoïque se forme en effet selon l'équation 2, et non par la décomposition ultérieure de la méthylamide, formée selon 1, j'ai fait bouillir la méthylamide de l'acide trichloronitrobenzoïque pendant deux heures avec de l'acide sulfurique de la concentration indiquée; la méthylamide demeura intacte.

Il est curieux que la nitramide, qui est une alkylamide secondaire mixte (de l'acide azotique et de l'acide trichloronitrobenzoïque), se décompose en même temps des deux façons en donnant l'acide azotique et l'acide trichloronitro benzoïque; tandis que par la position ortho de deux atomes de chlore on aurait pu s'attendre à ce que la décomposition selon 2 ne se fasse pas.

Selon V. Meyer [1]) le chlorure de l'acide trinitrobenzoïque ne se décompose pas par un traitement avec de l'eau et de l'alcool; de même le chlorure de l'acide trichloronitrobenzoïque n'est pas attaqué par ces liquides. Tandis que dans ce cas l'action de l'eau et de l'alcool est empêchée par les deux groupes en position ortho, il est remarquable, que ceux-ci n'exercent pas d'influence sur l'action entre l'ammoniaque et les chlorures; cette réaction est immédiate à la température ordinaire.

Beilstein (Handbuch 3ième éd., T. II, p. 1241) cite un acide 2 . 4 . 6 . trichloro . 3 . nitrobenzoïque, obtenu par la nitration de l'acide 2 . 4 . 6 . trichlorobenzoïque. Le point de fusion de cet acide diffère beaucoup de celui de l'acide, obtenu par moi. En examinant la littérature, il me sem-

[1]) Ber. 27, p. 3155.

Digitized by Google

blait, qu'une erreur ait eu lieu. Les dérivés trichlorés, au moyen desquels Beilstein et Kuhlberg (Ann. 152, p. 239) obtenaient l'acide trichlorobenzoïque, avaient les atomes de chlore aux places 2 . 4 . 5, de même l'acide trichlorobenzoïque lui-même (p. 1220). Cet acide (l'acide 2 . 4 . 5 . trichloro (α) benzoïque selon Beilstein) donne par nitration l'acide trichloronitrobenzoïque mentionné (p. 1241), dans lequel il attribue aux atomes de chlore les places 2 . 4. 6. Il me semble probable, que ces chiffres soient erronés, et que l'acide chloronitré de M. Beilstein est un acide 2 . 4 . 5 . trichloro . ? . nitrobenzoïque.

Richter (Lex. d. Kohlenstoffverbindungen) cite aussi ces chiffres fautifs.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I.

Préparation de l'acide 2 . 4 . 6 . *trinitrobenzoïque et de ses dérivés.*

Acide 2 . 4 . 6 . trinitrobenzoïque.

L'acide 2 . 4 . 6 . trinitrobenzoïque fut préparé en oxydant le 2 . 4 . 6 . trinitrotoluène (prod. de Kahlbaum p. d. f. 81°.5) avec de l'acide azotique selon D. R. P. 77559 du 19 Sept. 1894: 40 gr. de trinitrotoluène furent chauffés avec un mélange de 400 gr. d'acide sulfurique et 200 gr. d'acide azotique d'un p. s. 1.4 au réfrigérant à reflux pendant quinze jours, treize ou quatorze heures par jour. La température, qui était de 112° au commencement, s'élève peu à peu pendant l'oxydation, et dut enfin être réglée, pour qu'elle ne surpassât pas 175°. Après le temps de chauffage ci-dessus mentionné, le mélange ne dégagea plus de gaz nitreux et donna après refroidissement un dépôt de cristaux. Le contenu total du ballon, versé sur de la glace pilée, fournit un précipité, qui fut

Digitized by Google

filtré, lavé à la trompe, et séché sur une plaque poreuse. Il se composait d'un mélange de trinitrotoluène non altéré et de l'acide correspondant. La séparation de ces deux corps ne peut pas se faire à l'aide d'un alcali, le trinitrotoluène étant soluble dans les liqueurs alcalines. La méthode de séparation par l'eau, selon le D. R. P., ne donna pas de résultat; j'ai atteint cependant très bien mon but en faisant bouillir le mélange avec du benzène, qui enlève le trinitrotoluène avec grande facilité, et ne dissout presque pas l'acide trinitrobenzoïque. L'acide fut recristallisé dans un mélange d'acétone et de benzène, duquel selon les circonstances il cristallise avec ou sans benzène. En recristallisant l'acide d'un mélange bouillant d'acétone et de benzène, il se dépose sans benzène de cristallisation. Si, au contraire, l'acide est dissous dans l'acétone froide, à laquelle on ajoute à la température ordinaire un excès de benzène, l'acide fournit de grands cristaux, contenant du benzène de cristallisation. Un dosage de benzène, par la diminution de poids à 100°, donna toujours des valeurs trop faibles pour 1 molécule de benzène. Ceci ne peut être attribué à de l'acétone que les cristaux pourraient contenir en même temps, car un dosage d'acétone selon Messinger [1]) en démontre l'absence complète.

L'acide trinitrobenzoïque se fond à 210° en se décomposant.

Le rendement de 40 gr. de trinitrotoluène était de 21 gr. d'acide trinitrobenzoïque; 12.5 gr. de trinitrotoluène non oxydé furent isolés.

Chlorure de l'acide 2.4.6. trinitrobenzoïque

Le chlorure fut préparé selon V. Meyer [2]) par l'action du perchlorure de phosphore dissous dans de l'oxychlorure de

[1]) Ber. **21**, p. 3366.
[2]) Ber. **27**, p. 3153.

Digitized by Google

phosphore. Après avoir séparé ce dernier par distillation, le résidu (le chlorure) fut lavé avec de l'eau en refroidissant, et puis séché à la température ordinaire. En changeant la méthode de V. Meyer, le chlorure fut pulvérisé et traité à froid par le benzène, tant que celui-ci se colorait. Ensuite le chlorure fut dissous à chaud dans le benzène et précipité avec de l'essence de pétrole. Le chlorure obtenu avait le point de fusion de 163° (selon V. Meyer ± 130°). Le rendement était de 80 %.

Amide de l'acide 2.4.6.trinitrobenzoïque.

Le chlorure est dissous à chaud dans le benzène et cette solution est versée en agitant et refroidissant dans une faible solution aqueuse d'ammoniaque (± 5 %), qui prend une belle coloration rouge (si la solution ammoniacale est trop forte, elle s'échauffe et devient brune). Après avoir ajouté tout le chlorure, on agite encore pendant quelque temps; puis l'excès d'ammoniaque est neutralisé par de l'acide chlorhydrique faible; l'amide se précipite. Alors le contenu total du ballon est versé dans une capsule de porcelaine; le benzène est enlevé par un courant d'air froid et le précipité ensuite filtré, lavé et séché à la température ordinaire. Cette amide est dissoute en ajoutant du noir animal dans un mélange d'acétone et de benzène, auquel on ajoute après filtration de l'essence de pétrole jusqu'à commencement de cristallisation. De cette manière on obtient des cristaux jaunâtres, se fondant à 264° sous décomposition.

Résultat de l'analyse:

0.2067 gr. donnèrent 38,8 c.c. d'azote à 13° et sous une pression de 756.2 m.m.

Trouvé: Az. 22.06 %;
Calculé pour $C_7H_4O_7N_4$: Az. 21.83 %.

Digitized by Google

Monométhylamide de l'acide 2.4.6.trinitrobenzoïque.

La monométhylamide fut obtenue de la même façon que l'amide simple et cristallisa de la même manière. Les cristaux obtenus fondaient à 285° en se décomposant.

Résultat de l'analyse:

0.2330 gr. donnèrent 43.3 c.c. d'azote à 20° et sous une pression de 752.2 m.m.

Trouvé: Az. 21.05 %.
Calculé pour $C_8H_6O_7N_4$: Az. 20.74 %.

Diméthylamide de l'acide 2.4.6.trinitrobenzoïque.

La diméthylamide fut aussi préparée de la même manière et recristallisée dans l'alcool en ajoutant dn noir animal; elle avait le point de fusion de 144°.

Résultat de l'analyse:

0.1799 gr. donnèrent 30.9 c.c. d'azote à 20° et sous une pression de 765.2 mm.

Trouvé: Az. 19.94 %.
Calculé pour $C_9H_8O_7N_4$: Az. 19.72 %.

II.

Préparation de l'acide 2.4.6 *trichloro*.3.*nitrobenzoïque et de ses dérivés.*

Le schéma de la formation de l'acide est le suivant:

Aniline ⟹ 2.4.6.trichloroaniline ⟹ 2.4.6.trichloroqenzonitrile ⟹ amide de l'acide 2.4.6.trichlorobenzoïque

Digitized by Google

⟶ acide 2 . 4 . 6 . trichlorobenzoïque ⟶ acide 2 . 4 . 6 . trichloro . 3 . nitrobenzoïque.

2 . 4 . 6 . Trichloroaniline.

Pour préparer ce corps j'ai suivi la méthode, donnée par MM. V. Meyer et Sudborough [1]), avec quelques modifications cependant. 100 Gr. d'aniline furent dissous dans 1000 gr. de tétrachlorure de carbone; en refroidissant avec de l'eau et en agitant continuellement on fait passer un courant de chlore jusqu'à saturation. Puis on ajoute de l'eau et on distille avec de la vapeur d'eau, qui entraîne d'abord le tétrachlorure de carbone seul. Aussitôt qu'un corps solide (la trichloroaniline) se montre dans le réfrigérant, on change de récipient tout en continuant la distillation. La trichloroaniline, ainsi distillée, est filtrée, fondue au bain-marie, séchée entre du papier buvard, pressée, distillée, de nouveau pressée et cristallisée enfin dans l'essence de pétrole; elle cristallise en aiguilles incolores, point de fusion 78°.5. Le rendement était le même qu'indique V. Meyer.

---

2 . 4 . 6 Trichlorobenzonitrile.

V. M. et S. (l. c.) indiquent en peu de mots la préparation de ce nitrile; ils obtenaient la solution diazotée en triturant la trichloroaniline avec de l'acide chlorhydrique concentré (les sels de la trichloroaniline se décomposent par l'action de l'eau) et en ajoutant à ce mélange une faible solution de nitrite de sodium. En opérant de cette manière il était cependant impossible d'obtenir une diazotation complète; la réaction sur l'acide azoteux ne disparaissait pas, et en même temps 20—50 % de la trichloroaniline se transformaient en un corps solide, brun et vis-

---

[1]) Ber. 27, p. 3151.

Digitized by Google

queux, qui contenait outre la trichloroaniline non attaquée probablement un dérivé diazo-aminé; il ne fut pas examiné plus amplement. La diazotation s'accomplit cependant facilement de la manière suivante: 60 gr. de trichloroaniline furent dissous dans 200 c.c. d'acide acétique, auquel on ajouta en agitant 100 gr. d'acide chlorhydrique concentré; une masse solide se sépara (probablement le chlorhydrate). On ajouta de la glace pilée, puis en agitant sans cesse une solution de la quantité calculée de nitrite de sodium; la glace ne doit pas fondre tout à fait. Après agitation pendant quelque temps, une solution diazoïque parfaitement claire fut obtenue, qui fut versée en agitant dans une solution, chauffée au bain-marie, de 92 gr. de sulfate de cuivre cristallisé et 100 gr. de cyanure de potassium, dissous dans 600 gr. d'eau. La réaction finie le nitrile fut distillé avec de la vapeur d'eau, fondu au bain-marie, séché sur du papier buvard et cristallisé dans de l'essence de pétrole. P. de fusion 77°.5; le rendement est de 30—40 %. V. M. cite ni p. d. f. ni rendement [1]).

Acide 2.4.6.trichlorobenzoïque.

La transformation du nitrile en acide fut effectuée par V. M. et S. à l'aide de l'acide chlorhydrique concentré à 200° en vase clos; moi, j'ai tâché de saponifier le nitrile en le chauffant avec de l'acide sulfurique assez concentré dans un ballon, muni d'un tube à reflux. De cette manière un mélange de 10 gr. de nitrile, 30 c.c. d'eau et 50 c.c. d'acide sulfurique concentré fut chauffé pendant quelques heures (après ce temps le nitrile avait disparu). Puis après refroidissement le contenu du ballon, partiellement solide,

[1]) Ce travail étant fini et envoyé à la rédaction, j'ai trouvé que le nitrile et l'amide ont déjà été préparés par M.M. Sudborough, Jackson et Lloyd (Journ. chem. Soc. **71**, p. 231).

Digitized by Google

fut versé dans l'eau. Le précipité n'était pas soluble dans de l'alcali; le nitrile ne s'était transformé qu'en amide. L'amide recristallisée dans un mélange d'acétone et d'essence de pétrole fondait à 181°. Le rendement est à peu près quantitatif. La transformation en acide eut lieu selon la méthode de Bouveault [1]); 3 gr. de l'amide furent dissous, en chauffant avec précaution, dans un mélange de 30 gr. d'acide sulfurique et 9 gr. d'eau. J'ajoutai goutte à goutte, en refroidissant à l'aide d'un mélange de glace et de sel, une solution de 1 gr. de nitrite de sodium dans 5 c.c. d'eau, en prenant soin de la laisser arriver au centre de la liqueur à l'aide d'un entonnoir à robinet dont l'extrémité inférieure plongeait dans le liquide. De plus, en me servant de l'entonnoir comme agitateur, je pris soin de mélanger les liquides. Ensuite j'ai chauffé légèrement le mélange; il se dégagea de l'azote et un précipité se forma; après avoir versé le liquide dans l'eau, le précipité fut filtré et traité par un excès de soude; la solution fut filtrée et décomposée par de l'acide sulfurique étendu, afin de précipiter l'acide trichlorobenzoïque; celui-ci fut filtré, lavé, séché et recristallisé dans un mélange de benzène en d'essence de pétrole. Le point de fusion fut trouvé à 164° (selon V. M. et S. 160°). Le rendement est théorique.

Il n'est pas nécessaire en préparant l'acide de séparer d'abord l'amide, comme je l'ai indiqué plus haut; la saponification totale peut avoir lieu de la manière suivante: 9 gr. du nitrile furent transformés en amide par un mélange de 90 gr. d'acide sulfurique et 9 gr. d'eau. Après une heure et demie, la réaction étant terminée, ce qu'on voit à la disparition du nitrile, on refroidit, ce qui fait cristalliser une certaine partie de l'amide. Alors on ajoute à la liqueur sulfurique de l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce que l'amide soit redissoute; elle est ensuite transformée en acide de la manière mentionnée ci-dessus. Le rendement est théorique.

---

[1]) Bull. [3] 9, p. 368.

Digitized by Google

Acide 2.4.6.trichloro.3.nitrobenzoïque.

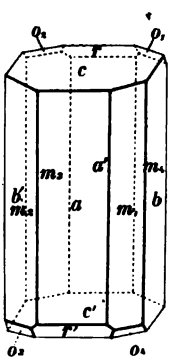
L'acide trichlorobenzoïque est dissout dans cinq fois son poids d'acide azotique réel en refroidissant dans l'eau glacée; le mélange est alors versé dans l'eau, le précipité filtré, lavé et séché, puis recristallisé dans le chloroforme. P. d. f. 169°1/4.

Résultat de l'analyse.

0.3660 gr. donnèrent 17.4 c.c. d'azote à 21°, et sous une pression de 766.0 mm.

Trouvé: Az. 5.45 %.
Calculé pour $C_7H_2O_4NCl_3$: Az 5.17 %.

L'acide 2.4.6 triehloro.3.nitrobenzoïque a la propriété remarquable de cristalliser avec quelques dissolvants (p. e. le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone), propriété qui dépend de la température et probablement de la concentration. Une solution dépose d'abord des cristaux sans le dissolvant, ensuite avec le dissolvant, de sorte qu'on obtient presque toujours des mélanges. Il est très probable qu'on pourra obtenir l'une ou l'autre sorte en effectuant la cristallisation à une température déterminée; c'est ce que je n'ai pas examiné.



Acide 2.4.6.trichloro.3.nitrobenzoïque + chloroforme.

M. F. M. Jaeger a eu la bonté d'examiner les cristaux; voici le résultat:

Les cristaux, qui se déposent d'une solution dans le chloroforme, ont une forme prismatique et contiennent du dissolvant, ainsi que les sels hydratés contiennent de l'eau. Ils perdent ce chloroforme très rapidement, et ont alors l'aspect blanc des hydrates ayant perdu leur eau de cristallisation.

Ces cristaux appartiennent au système clinorhombique et ont la symétrie holoédrique, en possédant tous les éléments de symétrie, qui soient possibles dans ce système.

Digitized by Google

J'ai observé les formes:

$$a = \{100\}; b = \{010\}; m = \{110\}: c = \{001\}; r = \{\bar{1}01\}: o = \{\bar{1}11\}.$$

Ces formes se trouvent souvent toutes sur un seul cristal; souvent il n'y a que a, m, b et c. Aussi dans plusieurs cas on ne trouve que la moitié du nombre des faces a et m dans la zone prismatique, et les cristaux obtiennent ainsi l'aspect d'un prisme triangulaire. Les faces o et r sont très étroites, a et m au contraire très larges.

Les mesures donnent pour les proportions des paramètres du réseau cristallin:

$$a : b : c = 0.6540 : 1 : 0.3333$$
$$\beta = 76°5'30''$$
$$a : c = 103°54'\,{}^1/_2$$
$$m_1 : m_2 = 64°49'$$
$$o_1 : c = 33°58'$$

L'acide trichloronitrobenzoïque peut aussi être obtenu directement de l'amide de l'acide trichlorobenzoïque en abandonnant cette amide, dissoute dans son poids quintuple d'acide azotique, à elle-même dans un petit ballon, muni d'un tube abducteur plongeant dans l'acide sulfurique, jusqu'à ce que le dégagement de gaz cesse, ce qui a lieu après un à deux jours selon la température de l'air; puis on opère comme précédemment; on obtient ainsi le même acide trichloronitrobenzoïque, que donne l'autre méthode.

Chlorure de l'acide 2.4.6.trichloro.3.nitrobenzoïque.

Le chlorure fut obtenu en chauffant lentement l'acide avec la quantité calculée de perchlorure de phosphore dissous dans de l'oxychlorure de phosphore. Le dégagement d'acide chorhydrique étant fini, l'oxychlorure de phosphore fut distillé dans un bain d'huile et le chlorure lavé avec de

Digitized by Google

l'eau en refroidissant, séché à la température ordinaire et recristallisé dans l'essence de pétrole. Le point de fusion fut trouvé à 96°.

Amide de l'acide 2.4.6.trichloro.3.nitrobenzoïque.

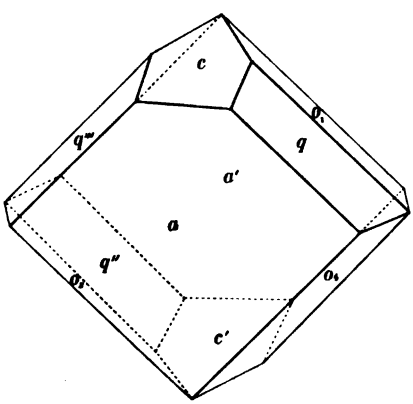
La solution benzénique du chorure fut versée en agitant dans de l'ammoniaque diluée. Après l'élimination du benzène, l'amide fut filtrée, lavée, séchée et recristallisée dans un mélange d'acétone, de benzène et d'essence de pétrole. Elle cristallise en grands cristaux clairs et incolores avec le point de fusion de 228°.5.

Résultat de l'analyse:

0.3375 gr. donnèrent 31.2 c.c. d'azote à 20° et sous une pression de 754.1 mm.

Trouvé: Az. 10.52 %.
Calculé pour $C_7H_3O_3N_2Cl_3$: Az. 10.38 %.

L'examen cristallographique par M. Jaeger a donné les résultats suivants:



Le cristaux se déposent d'un mélange de benzène, d'éther et d'éther de pétrole sous forme de paillettes épaisses incolores à faces très luisantes, translucides à un haut degré. Leur volume est de 4 mM³ à ¹/₄ cM³. Ils ont l'aspect rhombique ainsi que la nitramide correspondante.

Digitized by Google

Le système est clinorhombique-holoédrique. J'ai observé les formes simples:

$$a = \{100\};\ c = \{001\};\ q = \{011\};\ o = \{\bar{1}11\}.$$

La mesure des angles est très exacte, et les cristaux ont la forme géométrique bien pure; mais la valeur des angles chez les individus différents varie de 1′ à 3′.

Il résulte pour les paramètres du réseau cristallin:

$$a : b : c = 1.5933 : 1 : 1.0023$$
$$\beta = 65°2'10''$$

Plans de clivage sont:

$a = \{100\}$ très parfait; $o = \{\bar{1}11\}$ bon; et $c = \{001\}$ imparfait.

Le plan des axes optiques est normal à $010\}$; dispersion très forte $\rho < v$.

$$a : c = 65°2'10''$$
$$a : o_3 = 90°50' \tfrac{1}{3}$$
$$o_1 : c = 55°36'$$

On peut obtenir la même amide en nitrant l'amide trichlorobenzoïque à la température de 0°.

Monométhylamide de l'acide 2.4.6.trichloro.3.nitrobenzoïque.

La monométhylamide fut preparée comme l'amide simple et recristallisée dans un mélange d'acétone et de benzène. Elle forme de grands cristaux clairs en incolores; point de fusion à 217° $\tfrac{1}{4}$.

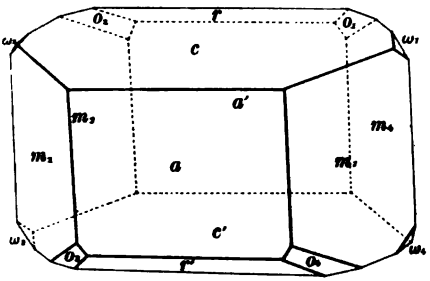
Résultat de l'analyse:

0.2952 gr. donnèrent 26.0 c.c. d'azote à 20° et sous une pression de 764.8 mm.

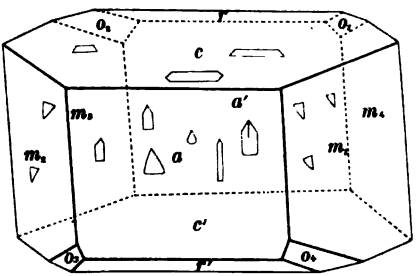
Trouvé: Az. 10.14 %.
Calculé pour $C_7H_3O_3N_2Cl_3$: Az. 9.87 %.

Digitized by Google

L'examen cristallographique par M. Jaeger a donné les résultats suivants:



Monométhylamide de l'acide 2.4.6.trichloro.3.nitrobenzoïque.



Le même corps avec des figures de corrosion.

D'un mélange d'acétone et de benzène les cristaux se déposent sous forme de prismes aplatis, incolores, à faces très luisantes; ils sont transparents à un haut degré. Leur grandeur varie de 1 m M^3 à $^1/_4$ cM^3. Ils appartiennent au système clinorhombique et ils ont la symétrie holoédrique.

Les formes observées sont:

$$a = \{100\};\ c = \{001\};\ r = \{101\};\ m = \{110\}\ \ o = \{\bar{3}21\};\ w = \{\bar{1}21\}.$$

Les faces a et m sont prédominantes, ensuite c et r; celles de la forme w sont très petites et celles de o un peu plus grandes. La forme w n'est pas toujours présente; les faces de o donnent des reflets peu nets.

Les paramètres du réseau cristallin sont calculés à:

$$a : b : c = 1.1295 : 1 : 0.7112$$
$$\beta = 74°15'46''$$
$$a : c = 74°15'\,^3/_4$$
$$m_1 : m_2 = 94°47'$$
$$a : r = 62°34'\,^1/_2.$$

Plan de clivage très complet est $c = \{001\}$; imparfait est $\{010\}$. Les faces m, r et o sont striées souvent parallèlement à $\{001\}$.

Digitized by Google

Les figures de corrosion, obtenues avec de l'alcool de 50 %, prouvent la symétrie clinorhombique, cependant les propriétés optiques correspondent au système orthorhombique; dans le plan des axes optiques, qui est normal à {010}, la bissectrice aigue est sensiblement normale à {100}; aussi la dispersion des axes est nettement celle des cristaux orthorhombiques, et: $\rho > v$.

Dans l'huile d'olives l'angle obtus des axes fut trouvé environ égal à 112° 40′ pour la lumière jaune, et à 114° 10′ pour la lumière verte; l'angle aigu est d'environ 64°.

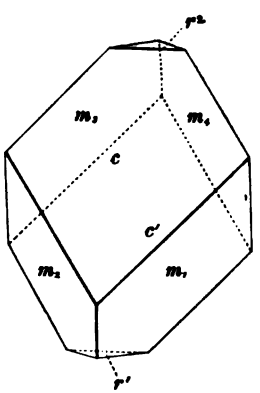
Diméthylamide de l'acide 2.4.6.trichloro.3.nitrobenzoïque.

La diméthylamide fut préparée de la même façon et recristallisée dans un mélange de benzène et d'essence de pétrole. Point de fusion à 111°¼

Résultat de l'analyse:

0.3920 gr. donnèrent 31.8 c.c. d'azote, à 20° et sous une pression de 765.1 mm.

Trouvé: Az. 9.34 %.
Calculé pour $C_9H_7O_3N_2Cl_3$: Az. 9.41 %.



Diméthylamide de l'acide 2.4.6.trichloro.3.nitrobenzoïque.

L'examen cristallographique (par M. Jaeger) a donné les résultats suivants.

Ce corps cristallise d'une solution dans l'alcool absolu en petites paillettes du système clinorhombique-holoédrique. Les cristaux sont incolores, très luisants et varient en volume de ⅛ mM³ a ⅛ cM³. Ils sont fortement aplatis suivant la face c.

Les formes observées sont:

c = {001}; m = {110}; r = {$\bar{1}$01}.

Digitized by Google

Les zones du prisme vertical et de l'orthodiagonale sont géométriquement très pures; les valeurs d'angle diffèrent le plus dans la zone de c : m. Les paramètres du réseau cristallin sont calculés à:

$$a : b : c = 1.1164 : 1 : 1.1171$$
$$\beta = 50^\circ 5' 25'' {}^1/_2$$
$$m_1 : m_2 = 81^\circ 9'$$
$$r : c = 64^\circ 59' {}^3/_4$$
$$m_1 : c = 60^\circ 50'.$$

Le plan des axes optiques est normal à {010}; sur les faces {001} les deux axes sont visibles; leur angle (qui diffère un peu du véritable angle des axes, parce que ces axes ne sont pas précisément normales à {001}, est d'environ 55° dans l'air, d'environ 40° dans l'huile d'olives. La dispersion est $\rho < v$; la double réfraction est négative.

III.

L'action de l'acide azotique réel sur les amides à la température ordinaire.

A. Sur les amides simples.

Les amides furent dissoutes dans leur poids quintuple d'acide azotique réel, puis la solution fut abandonnée à la température ordinaire dans un petit ballon à tube latéral permettant de recueillir le gaz, formé dans la réaction; le dégagement ne cessa qu'après un demi-jour. Ce gaz fut reconnu être le protoxyde d'azote; il rallume une allumette incandescente. Sitôt que le dégagement de gaz fût fini, le contenu de l'appareil fut versé dans l'eau, lavé et recristallisé.

L'amide de l'acide 2.4.6.trinitrobenzoïque donna un acide qui, après recristallisation dans un mélange d'acétone

Digitized by Google

et de benzène, fondait à 210° en se décomposant, et qui était donc l'acide 2 . 4 . 6 . trinitrobenzoïque.

L'amide de l'acide 2 . 4 . 6 . trichloro . 3 . nitrobenzoïque fournit l'acide correspondant, fondant à 169° 1/4.

B. Sur les monométhylamides.

Les monométhylamides ne dégagent point de gaz. Après les avoir abandonnées pendant quelques jours à l'action de l'acide azotique, j'ai traité le contenu des ballons de la manière suivante:

a. Monométhylamide de l'acide 2.4.6.trinitrobenzoïque.

Le contenu du ballon fut versé dans de l'eau glacée, le précipité formé recueilli sur un filtre, puis lavé et ensuite recristallisé dans un mélange d'acétone et d'essence de pétrole. Les cristaux ainsi obtenus fondaient à 173°. Un dosage d'azote fournit le résultat suivant:

0.2524 gr. donnèrent 48.8 c c. d'azote à 18° et sous une pression de 760.0 mm.

Trouvé: Az. 22.33 %.
Calculé pour $C_8H_5O_9N_5$: Az. 22.22 %.

Probablement une nitramide s'était formée:

$$(AzO_2)_3 . C_6H_2 . C\begin{cases} O \\ Az\begin{cases} CH_3 \\ AzO_2 \end{cases} \end{cases} .$$

Présumant, que le second groupe AzO_2 était lié à l'azote de l'amide, on tâcha de décomposer le corps par le gaz ammoniaque sec. [1]) Il fut dissous dans du benzène absolu, par lequel on fit passer alors un courant d'ammoniaque

[1]) Rec. XIX, p. 66.

Digitized by Google

sec jusqu'à saturation. Il ne se produisit pas de précipité, non plus après avoir abandonné le mélange pendant une heure à lui-même. Le benzène laissa, après lavage avec un acide dilué et évaporation, des cristaux, fondant à 173°, point de fusion de la nitramide non attaquée.

On tâcha alors de la décomposer par l'acide sulfurique dilué; 2 gr. de la nitramide susdite furent chauffés avec un mélange de 6 c.c. d'eau et 10 c.c. d'acide sulfurique, ce qui provoqua un dégagement de gaz nitreux. Après refroidissement le contenu du ballon, versé dans l'eau, donna un précipité, qui fut filtré, lavé et recristallisé dans un mélange d'acétone et de benzène; les cristaux formés fondaient à une température de 285° (non corr.) en se décomposant; il s'était donc formé la monométhylamide de l'acide trinitrobenzoïque selon l'équation:

$$(AzO_2)_3C_6H_2 . C\begin{cases} O \\ Az\begin{cases} CH_3 \\ AzO_2 \end{cases} \end{cases} + HOH =$$

$$(AzO_2)_3 . C_6H_2 . C\begin{cases} O \\ Az\begin{cases} CH_3 \\ H \end{cases} \end{cases} + HO . AzO_2.$$

De l'eau-mère j'obtins encore de la monométhylamide, mais l'acide trinitrobenzoïque lui-même n'y fut pas trouvé; la décomposition n'a donc eu lieu que dans une direction.

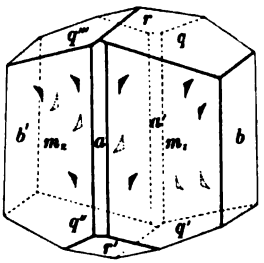
Dans la recherche de l'acide dans l'eau-mère on ne peut pas faire usage d'un alcali, afin de se débarrasser de la méthylamide, celle-ci étant soluble dans les liqueurs alcalines.

b. Monométhylamide de l'acide 2.4.6.trichloro.3.nitrobenzoïque.

La monométhylamide fut abandonnée pendant quelques jours à l'action de l'acide azotique; puis on versa le tout dans l'eau; le précipité fut filtré, lavé, séché et recristallisé dans un mélange de benzène et d'essence de pétrole. Les grands cristaux clairs, ainsi obtenus, fondent à 118.5°.

Digitized by Google

L'examen cristallographique par M. Jaeger a donné les résultats suivants:



Méthylamide de l'acide 2.4.6.trichloro.3.nitrobenzoïque.

Ce corps cristallise d'un mélange de benzène et de ligroïne en petits cristaux luisants de forme géométrique bien pure. Leur grandeur varie de $^1/_8$ mM³ à $1^1/_2$ mM³; leur forme ressemble à celle de la monométhylamide.

Le système est clinorhombique-holoédrique, les paramètres du réseau cristallin sont:

$$a : b : c = 0.3009 : 1 : 0.3937$$
$$\beta = 8°28'44''$$
$$m : q = 88°0'39''$$
$$m_1 : m_2 = 33°24'$$
$$q : q''' = 42°51'^1/_3.$$

Les formes observées sont:

$$a = \{100\};\ b = \{010\};\ q = \{011\};\ m = \{110\};\ r = \{101\}.$$

L'orthopinakoïde a est habituellement très étroite; $r = \{101\}$ n'est pas toujours présente. Avec b, qui est le plus large, les faces m et q sont prédominantes. L'aspect est parfaitement orthorhombique; aussi la dispersion très forte des axes optiques indique le système orthorhombique, et: $\rho > v$. L'angle des axes est d'environ 11° dans l'huile d'olives. Cependant les directions d'extinction font sur les faces m_1 et m_2 avec l'arête $m_1 : m_2$ un angle d'environ 8° pour la lumière jaune, et sont placées symétriquement par rapport à cette arête, ce qui prouve la symétrie clinorhombique.

La mesure des angles donna de bons résultats; dans la zone de l'axe verticale les anomalies géométriques sont les plus grandes; elles sont plus petites dans celle de l'axe a.

Quoique les cristaux soient bien formés, les valeurs des angles chez plusieurs individus varient cependant de 6' à 10'.

Digitized by Google

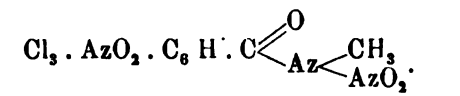
Un dosage d'azote montra, qu'un groupe nitro s'était introduit:

0.2758 gr. donnèrent 30.8 c c. d'azote à 20°.5 et sous une pression de 771.1 mm.

Trouvé: Az. 12.94 %.
Calculé pour $C_7H_4O_5N_3Cl_3$: Az. 12.78 %.

Probablement il s'était formé une nitramide, à savoir:

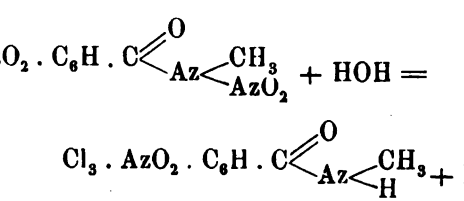
$$Cl_3 . AzO_2 . C_6H . C\begin{cases} O \\ Az\begin{cases} CH_3 \\ AzO_2 \end{cases} \end{cases}.$$



Une décomposition avec l'ammoniaque ne réussit pas mieux que dans le cas précédent. On tâcha alors de décomposer le corps obtenu par l'acide sulfurique dilué. 1 Gr. de la nitramide supposée fut chauffé avec un mélange de 3 c.c. d'eau et 5 c.c. d'acide sulfurique. Il ne se formait pas de vapeurs nitreuses. Après refroidissement le tout fut versé dans l'eau et donna un précipité, qui fut filtré, lavé, et puis digéré à la température ordinaire avec une solution diluée d'alcali. Le résidu, après avoir été lavé et séché, fut recristallisé dans un mélange d'acétone et de benzène. Les cristaux obtenus fondirent à 217°; il s'était donc formé la monométhylamide de l'acide trichloronitrobenzoïque.

Dans le filtratum alcalin l'addition d'un acide donna un précipité, fondant à 169°.5 après lavage et recristallisation dans le chloroforme; c'était l'acide trichlorobenzoïque.

La réaction a donc eu lieu ici dans deux directions (voyez l'introduction):



$$a.\ Cl_3 . AzO_2 . C_6H . C\begin{cases} O \\ Az\begin{cases} CH_3 \\ AzO_2 \end{cases} \end{cases} + HOH =$$

$$Cl_3 . AzO_2 . C_6H . C\begin{cases} O \\ Az\begin{cases} CH_3 \\ H \end{cases} \end{cases} + HO . AzO_2.$$

Digitized by Google

$$b.\ Cl_3 . AzO_2 . C_6H . C\begin{cases} O \\ Az\begin{cases} CH_3 \\ AzO_2 \end{cases} \end{cases} + HOH =$$

$$Cl_3 . AzO_2 . C_6H . C\begin{cases} O \\ OH \end{cases} + HAz\begin{cases} CH_3 \\ AzO_2 \end{cases}.$$

C. Sur les diméthylamides.

Après avoir exposé les diméthylamides pendant quelques jours à l'action de l'acide azotique, je n'ai pu isoler en versant dans l'eau que les amides non attaquées, reconnaissables à leurs points de fusion.

Leyde, Juillet 1902.

Laboratoire de chimie organique
de l'Université.

Digitized by Google

399

Sur les sulfates de potassium,

PAR *M.* W. STORTENBEKER.

Outre les deux sulfates de potassium bien connus:

le sulfate neutre K_2SO_4, cristallisant en prismes orthorhombiques, qui a été l'objet d'études minutieuses, tant chimiques que cristallographiques,

l'hydrosulfate (bisulfate) $KHSO_4$, se déposant de la solution aqueuse en beaux cristaux limpides, à contour rhomboïde, qui appartiennent également au système orthorhombique [1];

on en a décrit encore quelques autres, dont l'identité n'est pas aussi bien établie que le méritent des corps si facilement accessibles. J'ai tâché de combler cette lacune.

L'analyse de ces substances est assez simple. Comme elles peuvent être représentées toutes par le symbole $K_2SO_4 . mSO_3 . nH_2O$ (et que, en outre, m et n sont presque toujours égaux), il suffit de déterminer:

K_2SO_4 en calcinant un échantillon, jusqu'à ce que le poids reste constant,

SO_3 par titrage avec de la potasse étendue.

[1]) On l'a considéré comme dimorphe (MARIGNAC, WYROUBOFF), mais je crois pouvoir assurer que cette opinion est erronée (voir plus loin).

Digitized by Google

1. $K_3H(SO_4)_2$ *ou* $(K_2SO_4)_3 . H_2SO_4$ *ou* $K_2SO_4 . KHSO_4$.

Ce composé se sépare d'une solution contenant environ des quantités moléculaires égales d'acide et de sulfate neutre. H. Rose [1]) l'a obtenu le premier en partant d'une solution de bisulfate, produit de réaction du nitre et de l'acide sulfurique. De l'une et de l'autre peuvent cristalliser selon la concentration le sel neutre K_2SO_4 ou le sel acide qui nous occupe (voir chap. 6).

On l'obtient d'ordinaire sous forme de petits cristaux grenus, assez brillants, bien qu'il soit possible d'en cultiver de plus grands. Ce sont alors des lames à contour hexagonal, qu'on serait enclin à classer dans le système rhomboédrique, comme Scacchi [2]) l'a fait. Pourtant Marignac [3]) avait déjà indiqué en 1856 que les résultats de la mesure des angles étaient incompatibles avec la forme rhomboédrique, ce qui fut confirmé plus tard par l'examen des propriétés optiques, fait par M. Wyrouboff [4]).

En effet, la lumière polarisée prouve que les cristaux sont biaxes, clinorhombiques, mais en même temps elle leur accuse une structure intérieure fort complexe. Les lames hexagonales se composent en général de trois individus, qui se pénètrent intimement, de sorte qu'il y a dans chaque lame trois parties à extinction différente (voir le travail cité de M. Wyrouboff). Quand on fait cristalliser le composé sur le porte-objet, ces détails se montrent très bien; et l'on peut voir en outre qu'en grandissant quelques lames se fendent soudainement, sous l'influence des tensions intérieures. Plus tard ces fentes peuvent être cimentées par une nouvelle déposition de substance; beaucoup d'exemplaires plus développés en rendent témoignage.

---

[1]) Pogg. Ann. 82, 545 (1851).

[2]) Prodotti chimici cristallizati, spediti alla esposizione universale di Parigi. (Napoli, 1867) pag. 9.

[3]) Ann. des Mines (5) 9, 7 (1856).

[4]) Bull. Soc. Min. 3, 209 (1880); Z. f. Kryst. 8, 636.

Digitized by Google

En concordance avec les faits cités on ne voit que rarement l'image des axes (dont le centre se trouve hors du champ) bien nette; toutefois on peut constater que les cristaux sont biaxes et que la double réfraction est probablement négative.

Je citerai encore une analyse:

Calculé pour: $K_2SO_4 . KHSO_4$: K_2SO_4 84.2 H_2SO_4 15.8.
Trouvé [1]: „ 84.— „ 15.9.

---

2. $K_5H_3(SO_4)_4$ *ou* $(K_2SO_4)_5(H_2SO_4)_3$ *ou* $K_2SO_4 . 3\ KHSO_4$.

Ce composé n'a pas encore été décrit, à ce que je sache [2]). Je n'ai pu trouver une solution, qui fût en équilibre stable avec lui, au moins à la température moyenne du laboratoire (18°) (voir chap. 6).

Il se forme pourtant assez fréquemment dans les solutions contenant 2—3 mol. d'acide sur une mol. de sulfate, en conséquence des équilibres non stables, et parce que son domaine de stabilité semble se former et s'élargir avec l'abaissement de la température.

Il se présente alors sous forme de lamelles nacrées, à contour hexagonal, enclines à s'entasser en piles. Il ressemble au précédent, mais on peut l'en distinguer assez facilement, en faisant attention au groupement particulier des cristaux.

---

[1]) Calcul pour $K_2SO_4 . KHSO_4$: K_2O 45,5, SO_3 51.6, H_2O 2,9.
Trouvé par Rose : „ 44,2, „ 50,6, —
„ „ Marignac: „ 45,2, „ — „ 3,6.
„ „ Scacchi : „ 45,3, „ 51,1, —

[2]) Selon Rammelsberg, (Krist. Phys. Chemie T. I, pag. 392) Scacchi aurait trouvé encore un autre composé, auquel il aurait donné la formule $3\ K_2SO_4 . 2\ H_2SO_4 + aq.$ et dont les cristaux ne différeraient presque pas de ceux du précédent. Rammelsberg semble vouloir indiquer que ces observations se trouvent dans le mémoire cité de Scacchi — mémoire devenu fort rare et que je dois à la bonté de M. le Prof. E. Scacchi à Naples — mais il n'en est rien.

Digitized by Google

Examinées à la lumière polarisée, sous le microscope les lamelles hexagonales ressemblent encore un peu à celles du sel précédent, mais elles en diffèrent dans les points suivants:

1. Les cristaux sont enclins à s'allonger et prennent alors la forme de prismes.

2. Ils sont pour la plupart composés de couches en terrasse et font voir des couleurs très vives, mais l'extinction a lieu pour toutes les couches à la fois et la direction en est parallèle à l'arête du prisme dans les cristaux allongés.

3. A la lumière convergente ils ne montrent pas d'image des axes.

Les cristaux sont biaxes, peut-être orthorhombiques.

Soumis à l'analyse, le sel m'a donné:

	Calculé pour:			Trouvé		
	$K_2SO_4.2KHSO_4$	$K_2SO_4.3KHSO_4$	$K_2SO_4.4KHSO_4$	I	II	III
K_2SO_4	78,1	74,8	72,7	74,4	74,6	74,8
H_2SO_4	21,9	25,2	27,3	25,6	25,5	25,4

---

3. $K_8H_6(SO_4)_7$ *ou* $(K_2SO_4)_4(H_2SO_4)_3$ *ou* $K_2SO_4.6\,KHSO_4$.

Ce sel cristallise à peu près des mêmes solutions que le précédent, mais à une concentration plus avancée. Souvent le liquide se prend en une masse pâteuse, formée de cristaux capillaires, fort enchevêtrés; quelquefois aussi l'on obtient des houppes d'aiguilles bien développées et brillantes. L'examen microscopique prouve qu'ils ont la même forme, c'est à dire celle d'un prisme allongé, dont la direction d'extinction est tantôt parallèle à l'arête du prisme et fait tantôt un angle d'environ 15° avec elle. Plusieurs d'entre eux permettent de voir l'image des axes bien nettement;

Digitized by Google

ils sont biaxes, la trace du plan des axes est perpendiculaire à l'arête du prisme et la double réfraction est positive.

Quoique assez restreint, le domaine de stabilité pour ce sel est parfaitement défini. On l'obtient en outre de beaucoup de solutions plus acides, situées hors de ce domaine, lorsque le refroidissement a eu lieu un peu rapidement. Dans ce dernier cas les cristaux capillaires ne tardent pas à se transformer en bâtonnets ramifiés, composés de petits cristaux du bisulfate, placés à la file les uns des autres; ou bien, ils disparaissent tout à fait, pour faire place au bisulfate ordinaire. Quelquefois on peut observer la transformation de $K_2SO_4 . 3\ KHSO_4$ formé primitivement, en $K_2SO_4 . 6 KHSO_4$, et puis de celui-ci en $KHSO_4$. Et l'on peut voir — en connexion intime avec ce fait — se déposer de la même solution, mais à une concentration différente, chacune de ces trois espèces de cristaux.

Il est très difficile de séparer les cristaux de l'eau-mère adhérente, de sorte que les résultats de l'analyse sont un peu incertains. Toutefois ils prouvaient clairement qu'il ne s'agit pas d'un bisulfate de potassium. J'ai tâché de m'approcher de la vérité en faisant usage de la méthode suivante, qui est celle de M. Van Bylert [1]), quand on considère l'eau de la liqueur-mère comme substance étrangère, ou celle de M. Schreinemakers [2]), appliquée à une substance binaire. Les cristaux furent rapidement exprimés et séchés à 180° (je m'étais convaincu auparavant qu'ils étaient exempts d'eau de cristallisation). De la teneur en eau ainsi déterminée et la composition de l'eau-mère, on déduisit la quantité adhérente de celle-ci. Puis il est facile d'apporter la correction nécessaire.

Il fut trouvé de cette manière:

---

[1]) Z. f. physik. Ch. **8**, 343 (1891).
[2]) Z. f. physik. Ch. **11**, 81 (1893).

Digitized by Google

	Calculé pour			Composition de l'eau-mère.	Comp. brute des cristaux (calculée p. 1000 mg. de crist. secs)	Correction.	Comp. corrigée des cristaux.	
	$K_2SO_4 . 5 KHSO_4$	$K_2SO_4 . 6 KHSO_4$	$K_2SO_4 . 7 KHSO_4$				pour 1000 — 20.4 = 979.6 mg. de cristaux secs.	Pour cents.
K_2SO_4	71.3	70.3	69.6	13.3	694.2	— 7.2	687	70.1
H_2SO_4	28.7	29.7	30.4	24.4	308.5	— 13.2	295.3	30.1
H_2O				62.3	33.8	— 33.8		

Il me semble que ce sel ait été préparé et analysé pour la première fois par Phillips [1]) en 1827, qui lui donna la formule $2 K_2O . 3 SO_3 . H_2O$ ($K_2SO_4 . 2 KHSO_4$); puis par Jacquelain [2]) en 1839, qui le regarda comme un bisulfate anhydre, apparemment en se basant sur la teneur en K_2O, qui est un peu plus grande que celle du bisulfate ordinaire $K_2O . 2 SO_3 . H_2O$ ($KHSO_4$). La transformation spontanée que les cristaux capillaires peuvent subir, semble confirmer cette opinion. Heureux de posséder un dérivé de l'acide disulfurique (ac. sulf. fumant) on entra volontiers dans les idées de Jacquelain, sans se heurter au singulier phénomène qui se présenterait ici, savoir „la formation d'un sel anhydre, en présence d'un léger excès d'acide (sulfurique); composé qu'un plus grand excès d'acide change en sel hydraté", comme M. Berthelot [3]) l'a remarqué plus tard. M. Berthelot a trouvé en outre la composition exacte de cette substance, sans qu'on ait attaché beaucoup d'importance à ses objections et à son analyse.

Scacchi [4]) a décrit en 1850, sous le nom de Misénite, un minéral qu'il avait trouvé dans la grotte du cap Misène, près de Naples, et dont la composition était celle d'un bisulfate ($KHSO_4$), mélangé à environ 7% de sulfate neutre.

---

[1]) Phil. Mag. 2, 429 (1827).

[2]) Ann. Chim. Phys. 70, 311 (1839).

[3]) Ann. Chim. Phys. (4) 30, 433 (1873).

[4]) Memorie geologiche sulla Campania. Rendic. d. Accad. di Napoli 1850, 932 (cité par M. Wyrouboff).

Digitized by Google

M. Wyrouboff [1]), tout en fixant l'attention sur la ressemblance en tous points de ce minéral et du sulfate en aiguilles, préparé au laboratoire, a mesuré les cristaux de celui-ci, les a soumis à l'analyse, et crut en pouvoir tirer la conclusion (déjà faite à titre de supposition par Marignac [2])), que le sel $KHSO_4$ existe en deux modifications: l'une stable, orthorhombique (le bisulfate ordinaire), et l'autre instable, clinorhombique (la Misénite et sa compagne artificielle).

Et quoiqu'on puisse avoir l'air d'être un peu imprudent, en déclarant toutes ces substances — le $KHSO_4$ en rhombes naturellement excepté — comme identiques entre elles et à celui que j'ai analysé, je n'hésite pourtant pas à le faire. Comme preuve je n'aurais qu' à citer les descriptions faites par les différents auteurs, et à comparer les conclusions tirées de l'examen microscopique aux mesures cristallographiques que nous devons à M. Wyrouboff. Je me bornerai cependant à reproduire ici les résultats des analyses chimiques, quoiqu'ils ne soient pas tout aussi convaincants à cause der difficultés citées plus haut.

	Calcul pour $K_2SO_4 . 6 KHSO_4$	Trouvé par M.M.						
		Phillips.	Jacquelain.	Rose [3]).	Berthelot.	Scacchi. (Misénite).	Wyrouboff.	Stortenbeker.
K_2O	38.0	42.8	37	29.6	37.7	36.7	33.7	37.9
SO_3	56.5	52.5	62.3	52	57.1	57.2	56.4	56.8
H_2O	5.5							

4. *Autres sulfates.*

On a décrit encore d'autres sulfates de potassium.

Schultz-Sellack [4]) a obtenu en 1868 un sel, qui s'était séparé d'une solution de sulfate potassique neutre (1 partie) dans de l'acide sulfurique concentré (2—3 parties), et qui répon-

[1]) Bull. Soc. Min. **7**, 5 (1884); Z. f. Kryst. **11**, 200.
[2]) Ann. d. Mines (5) **9**, 7 (1856).
[3]) l. c. [4]) Pogg. Ann. **133**, 137 (1868).

Digitized by Google

dait à la formule: $K_2SO_4 . (H_2SO_4)_3$ ou $H_2SO_4 . KHSO_4$.

Quand il prit plus d'acide, jusqu'à 5 parties, le sel n'apparaissait plus spontanément, mais seulement après l'introduction d'un cristal, et alors en cristaux isolés.

De même, M. Lescoeur [1]) a préparé (1874), en dissolvant le sulfate neutre dans de l'acide concentré et chaud, un sel en lamelles nacrées et d'un point de fusion de 61°, auquel il a donné la formule: $K_2S_4O_{13} . 6 H_2O$ ou $K_2SO_4 . (H_2SO_4)_3 . 3 H_2O$. En suivant les indications de Schultz-Sellack, j'obtins des cristaux lamellaires, dont la composition pouvait être représentée par $K_2SO_4 . (H_2SO_4)_3 . 1^1/_2 H_2O$ (il est difficile de les séparer suffisamment de l'eau-mère). Vus sous le microscope, ils se présentent sous forme d'un parallélogramme oblique (angle d'environ 45°, extinction oblique). L'eau-mère de ces cristaux attire avidement l'humidité atmosphérique, ce qui provoque un accroissement considérable de leur nombre, et, en outre, la formation d'une nouvelle espèce, savoir des plaques à contour hexagonal, mais biaxes.

---

5. *Poids spécifique.*

Le poids spécifique des sulfates acides fut déterminé selon la méthode de Retgers [2]), par suspension libre dans un mélange d'iodure de méthylène et de benzine. J'obtins en deux séries indépendantes, les résultats suivants (Temp. moyenne 18°):

K_2SO_4		2.666	(d'après Retgers [2])).
	I	II	Moyenne
$K_2SO_4 . KHSO_4$	2.584	2.590	2.587
$K_2SO_4 . 3 KHSO_4$	2.464	2.462	2.463
$K_2SO_4 . 6 KHSO_4$	2.329	2.325	2.327 [3])
$KHSO_4$	2.315	2.312	2.314 [4]).

---

[1]) C. R. 78, 1044 (1874). [2]) Z. f. physik. Ch. 3, 289 (1889).

[3]) Trouvé par Jacquelain 2.277, Wyrouboff 2.245.

[4]) Trouvé par Joule et Playfair 2.478, Jacquelain 2.163, Wyrouboff 2.273, Schröder 2.305.

Digitized by Google

6. *Equilibre avec la solution.*

Rappelons quelques observations quant à cet équilibre. Les sulfates décrits se forment tous au sein d'une solution, contenant K_2SO_4 et H_2SO_4 à la fois. Lequel de ces composés se formera, dépend d'abord du rapport H_2SO_4/K_2SO_4 dans la phase liquide. Ce rapport s'accroît simultanément dans la solution et dans le sel qui s'en dépose; mais la première semble rester toujours la plus acide. En second lieu la nature du sel dépend de la concentration; en général les solutions plus concentrées donnent des sels plus acides. $K_2SO_4 . 3 KHSO_4$ et $K_2SO_4 . 6 KHSO_4$ apparaissent souvent à l'état instable, dans une solution sursaturée à l'égard d'un autre composé, de $KHSO_4$ par exemple.

Ces faits ont déjà frappé plus ou moins les premiers observateurs qui se sont occupés de notre sujet (Phillips, Jacquelain, H. Rose). H. Rose par exemple intitule son mémoire: „Sur l'influence de l'eau dans la décomposition chimique" et décrit les changements que le bisulfate $KHSO_4$ subit par une recristallisation répétée, c. à d. transformation dans les sulfates intermédiaires et enfin dans le sulfate neutre. Rose attribue ces transformations à l'influence de l'eau qui, par sa grande masse, s'empare de plus en plus de l'acide sulfurique faiblement combiné.

Aujourd'hui l'interprétation des faits cités offre moins de difficultés, vu nos connaissances actuelles sur les sels doubles et analogues. Pourtant j'ai cru qu'il pourrait être utile de déterminer un peu plus exactement la composition de la phase liquide, coexistant avec les différents sels; d'abord pour préciser les conditions de stabilité de ceux-ci et puis pour voir si je les avais rencontrés tous.

Les chiffres réunis dans la table se rapportent à l'isotherme de 18°; ils ont été trouvés en analysant de la manière ordinaire les solutions, après les savoir agitées à la température indiquée avec le sel coexistant.

Digitized by Google

Quant à la figure, j'ai choisi le triangle, parce qu'il permettait de représenter en même temps la composition des deux phases. Il avait cependant le désavantage, que la partie la plus intéressante ne pouvait être détaillée, parce qu'elle se trouvait trop près d'un des côtés du triangle. Pour y remédier, j'ai agrandi cette partie et je l'ai dessinée à part. Cette figure accessoire sert en même temps à élucider les lignes de conjugaison dans la figure principale; le commencement de deux de ces lignes CA et CB se trouve aussi dans la petite figure, tandis qu'on n'en a tiré qu'une seule (pointillée) jusqu'au point d'instabilité minimum pour le sel instable $K_2SO_4 . 3\,KHSO_4$. Enfin on voit que dans la figure accessoire les prolongements des différentes parties de l'isotherme sont pointillés[2]); ils doivent correspondre aux équilibres instables, parce que les lignes qui sont les plus proches du point O représentent toujours les états les plus stables.

Phase solide.		Phase liquide.		
	$\frac{H_2SO_4}{K_2SO_4}$ (en molécules).	Sur 100 mol. du mélange.		$\frac{H_2SO_4}{K_2SO_4}$ (en molécules).
		mol. K_2SO_4	mol. H_2SO_4	
K_2SO_4	0	1.10 [1])	0	0
—	0	1.59	0.95	0.60
—	0	2.49	2.70	1.08
$K_2SO_4 . KHSO_4$ (K_I). .	0.3	2.75	3.17	1.15
—	0.3	2.75	3.74	1.36
—	0.3	2.83	5.08	1.80
$K_2SO_4 . 3\,KHSO_4$ (K_{III})	0.6	2.80	5.79	2.07
$K_2SO_4 . 6\,KHSO_4$ (K_{VI})	0.75	2.61	5.69	2.18
—— (et $KHSO_4$)	0.75 (et 1)	2.25	6.19	2.75
$KHSO_4$	1	1.55	7.02	4.52
—	1	1.08	7.94	7.34
—	1	0.77	9.2	11.9
—	1	0.44	22.7	51.9

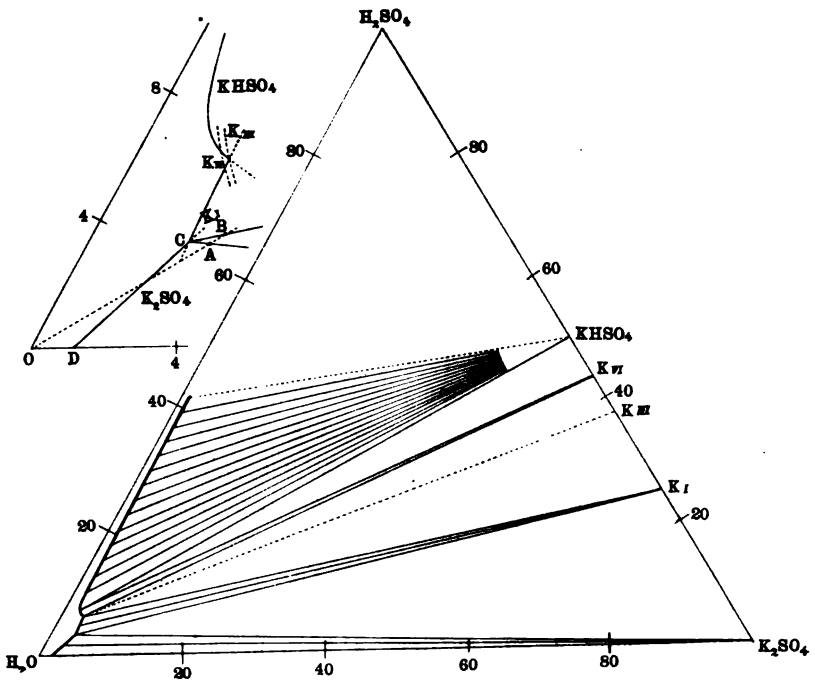
[1]) Selon M. Andreae (J. f. pract. Ch. (2) 29, 456 (1884)).

[2]) Dans le domaine de la ligne K_{VI} il y a une méprise — d'ailleurs facile à découvrir — à l'égard du pointillement.

Digitized by Google

L'inspection de la table et de la figure permet de tirer les conclusions suivantes, et d'expliquer ainsi les faits cités plus haut à titre de récapitulation:

1. La solution est toujours relativement plus acide que le sulfate qui s'en dépose. Aucun des sels (le sulfate neutre



naturellement excepté) ne saurait donner dans l'eau pure une solution saturée. Les données sur la solubilité de $KHSO_4$ dans l'eau, qu'on trouve dans la littérature, n'ont donc aucune valeur.

2. Rappelons qu'il doit correspondre à chacun des composés binaires solides une partie de l'isotherme qui, si elle était seule, aurait la forme générale d'une ligne courbe fermée, reposant en deux points sur le côté K_2SO_4 — H_2SO_4 du triangle. A mesure que la température choisie s'écarte du point de fusion de ce composé, l'amplitude de cette courbe s'augmente et la courbure en diminue. Par leur intersection ces courbes (avec celle du

Digitized by Google

sulfate neutre, dont une des branches seulement existe et qui finit en D) donnent lieu à l'isotherme proprement dite (isotherme des états stables).

En concordance avec ces résultats du travail sur le système $FeCl_3$, HCl, H_2O par M.M. Bakhuis Roozeboom et Schreinemakers [1]), la partie réalisée de l'isotherme pour K_2SO_4, dont le point de fusion est très élevé (1059°), est une droite ou à peu-près. Quant aux autres composés, à mesure que leur acidité s'augmente, le point de fusion s'abaisse, de sorte que pour $KHSO_4$ il n'est plus que 210°. On voit clairement dans la figure les changements qui en résultent; la ligne de $K_2SO_4 . KHSO_4$ ne s'écarte que très faiblement d'une droite, les autres sont de plus en plus courbées.

Mais, à son tour, ce phénomène en provoque un autre. La proximité des lignes relatives aux équilibres stables avec $KHSO_4$, et aux équilibres instables avec $K_2SO_4 . 3 KHSO_4$ et $K_2SO_4 . 6 KHSO_4$ comme phase solide, est très favorable à la réalisation de ces derniers. A la température choisie la ligne pour $K_2SO_4 . 3 KHSO_4$ se trouve tout-à-fait dans le domaine des solutions sursaturées, ce qui cependant ne m'a nullement empêché de déterminer la composition de la phase liquide selon la méthode ordinaire, c'est à dire en l'agitant pendant quelques heures avec le sel.

3. Le point A sur la ligne CA (ligne de conjugaison pour K_2SO_4) représente une solution, encline à se séparer en phase solide: K_2SO_4 et solution saturée C. Le point B, situé sur une ligne de conjugaison pour $K_2SO_4 . KHSO_4$, représente de la même manière un liquide tâchant de se séparer en phase solide $K_2SO_4 . KHSO_4$ et (la même, mais ce point n'est pas essentiel) solution C. Les liquides A et B sont situés sur la même droite passant par O, de sorte qu'ils ne diffèrent que par la concentration (le rapport $\frac{H_2SO_4}{K_2SO_4}$ restant le même). Donc en général: Une solution

---

[1]) Z. f. physik. Ch. **15**, 588 (1894); Arch. Néerl. **29**.

Digitized by Google

sur la ligne OA à droite de l'isotherme pour le sulfate neutre K_2SO_4, et sursaturée à l'égard de ce composé, peut être amenée par l'évaporation sur le prolongement de la ligne OA et au-dessus de CB; de sorte qu'elle donnerait avant l'évaporation le sulfate neutre et après l'évaporation le sel $K_2SO_4 . KHSO_4$.

D'autres cas analogues se découvrent facilement.

Reste encore à remplir la partie supérieure du triangle. A cet effet il faudrait tenir compte non seulement des sulfates plus acides, dont il a été question ci-dessus (voir chap. 4), mais aussi des hydrates de l'acide sulfurique. On pourrait même choisir comme constituants K_2SO_4, SO_3, H_2O au lieu de K_2SO_4, H_2SO_4, H_2O, et étudier ainsi en même temps les dérivés de l'acide disulfurique. Mais quoiqu'une telle étude ne fût certainement pas sans intérêt, elle n'était pas dans mon plan original, et je crois, en outre, qu'il vaut mieux la considérer comme un sujet à part.

La Haye, Septembre 1902.

Digitized by Google

Blair

Digitized by Google

413

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur la bromation et la nitration de quelques dérivés de la méthyl- et de l'éthylaniline,

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

Dans un mémoire précédent [1]) j'ai déjà communiqué qu'on obtient des corps bien cristallisés par l'action du brome sur la bromonitrométhyl- et éthylaniline 5. 2. 1; ces corps n'ont pas été examinés alors, faute de matière.

J'ai maintenant préparé une quantité plus grande de bromodinitrobenzène 1. 3. 4, qui m'a servi pour les réactions suivantes.

En chauffant le bromodinitrobenzène 1. 3. 4 avec de l'ammoniaque alcoolique au bain-marie, on obtient la bromonitraniline 5. 2. 1, préparée déjà par KÖRNER [2]) en chauffant ces corps à 180° en tube clos. On peut observer ici que, même en chauffant à 180°, le brome n'est pas remplacé par AzH_2, quoiqu'il se trouve sous l'influence d'un groupe nitro

[1]) Ce Rec. **21**, 278.

[2]) Jahresber. 1875, 333.

Digitized by Google

en position para, tandis que dans les mêmes conditions le parabromonitrobenzène est transformé en paranitraniline par l'action de l'ammoniaque. Le groupe AzH_2 diminue donc l'influence du groupe AzO_2 [1]).

En traitant la bromonitraniline 5. 2. 1 en solution acétique avec une molécule de brome, on obtient au refroidissement de longues aiguilles jaunes, pt. de f. 204°. C'est la dibromonitraniline 4. 5. 2. 1. Ce corps a été obtenu déjà par M. F. Schiff [2]) par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur le dibromodinitrobenzène (1. 2. 4. 5). On voit. donc que le brome s'est placé en position para par rapport au groupe AzH_2.

Analyse:

0 1800 gr. ont donné 15.2 c.c. d'Az (765 m. m. à 25°).
Trouvé: Az 9.5; calculé p. $C_6H_4O_2Az_2Br_2$: 9.55.

En traitant ce corps de nouveau avec une molécule de brome en solution acétique, on obtient la tribromonitraniline (4. 5. 6. 2. 1), pt. de fus. 166°, sous forme d'aiguilles jaunes [3]).

Analyse:

0.1382 gr. ont donné 0.2095 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 64.48; calculé p. $C_6H_3O_2Az_2Br_3$: 64.—.

En chauffant le bromodinitrobenzène 1. 3. 4 avec deux molécules de méthylamine, on obtient la 5. bromo. 2. nitrométhylaniline, pt. de f. 115° [4]). Par l'action d'une molécule de brome en solution acétique on obtient des cristaux rouge-orangé, pt. de f. 165°; c'est la 4. 5. dibromo. 2. nitrométhylaniline.

---

[1]) Il semble qu'en présence des groupes OH, AzH_2 et CH_3 les groupes AzO_2, Cl, Br, OCH_3 etc., qui se trouvent sous l'influence de groupes nitro en position ortho ou para, sont substitués moins facilement. Voir ce Rec. **21**, 330.

[2]) Monatsh. f. Chem. **11**, 340.

[3]) Körner (Gazz chim. Ital. **4**, 364) donne le pt. de f. 161°.

[4]) Ce Rec. **21**, 277.

Digitized by Google

Analyse:

0.1154 gr. ont donné 0.140 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 51.55; calculé p. $C_7H_6O_2Az_2Br_2$: 51.61.

Traité de nouveau avec une molécule de brome en solution acétique la 4. 5. 6. tribromo . 2. nitrométhylaniline prend naissance; pt. de f. 128°.

Analyse:

0.0646 gr. ont donné 0.0952 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 61.—; calculé p. $C_7H_5O_2Az_2Br_3$: 61.7.

En dissolvant la dibromonitrométhylaniline 4. 5. 2. 1 dans de l'acide nitrique de 1.52 et en diluant avec de l'eau, on obtient directement des cristaux incolores, pt. de fus. 140°; c'est la 4. 5. dibromo. 2. 6. dinitrophénylméthylnitramine.

Analyse:

0.0776 gr. ont donné 0.0724 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 40.1; calculé p. $C_7H_5O_6Az_4Br_2$: 40.—.

En traitant le corps en solution alcoolique avec de la méthylamine, le brome en position 5 est remplacé par $AzH . CH_3$, et la 4. bromo . 2. 6. dinitro . 5. méthylamidophénylméthylnitramine prend naissance, formant des cristaux jaunes, pt. de f. 179°.

En dissolvant ce corps dans de l'acide nitrique de 1.52 et en diluant peu à peu avec de l'eau, on obtient des cristaux incolores, pt. de f. 173° sous décomposition. Le corps obtenu est la bromodinitro . m. phénylènediméthyldinitramine (4. 2. 6. 5. 1).

Analyse:

0.0804 gr. ont donné 15.2 c. c. d'Az (761 m. m. à 18°).
Trouvé: Az 22.1; calculé p. $C_8H_7O_8Az_5Br$: 21.9.

La 5. bromo . 2. nitroéthylaniline, obtenue en traitant le bromodinitrobenzène 1. 3. 4 avec de l'éthylamine [1]), réagit

[1]) Ce Rec. 21, 277.

Digitized by Google

de même facilement avec du brome en solution acétique.

La 4. 5. dibromo . 2. nitroéthylaniline, fondant à 128° et formant des cristaux jaunes, fut obtenue par l'action d'une molécule de brome sur la 5. bromo . 2. nitroéthylaniline.

Analyse:

0.0806 gr. ont donné 0.0946 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 50.—; calculé p. $C_7H_8O_2Az_2Br_2$: 49.7.

Par de l'acide nitrique de 1.52 ce corps est transformé en 4. 5. dibromo . 2. 6. dinitrophényléthylnitramine, corps incolore, pt. de f. 106°.

Analyse:

0.2224 gr. ont donné 26 c. c. d'Az (760 m. m. à 19°).
Trouvé: Az 13.4; calculé p. $C_7H_6O_6Az_4Br_2$: 13.—.

Enfin la 4. 5. 6. tribromo . 2. nitroéthylaniline fut obtenue par l'action du brome sur la 4. 5. dibromo . 2. nitroéthylaniline. Ce corps fond à 130°.

Analyse:

0.0801 gr. ont donné 0.1128 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 60.0; calculé p. $C_7H_7O_2Az_2Br_3$: 59.5.

On voit donc que les résultats obtenus ici sont aussi en concordance avec les règles données pour la bromation et la nitration des dérivés de la méthyl- et de l'éthylaniline [1]).

Dans les cas mentionnés la bromation et la nitration ont si facilement lieu, parce que le groupe $AzH.CH_3$ ou $AzH.C_2H_5$ est lié directement au noyau benzénique. Il serait important de savoir comment se comportent des corps, dans lesquels un autre groupe est situé entre le noyau benzénique et le groupe $AzHCH_3$. Or M. van Romburgh [2]), ayant nitré la benzométhylamide, a obtenu un

---

[1]) Ce Rec. **21**, 280.
[2]) Ce Rec. **4**, 389.

Digitized by Google

dérivé nitré, fondant à 170°, dont la constitution n'est pas encore connue.

En dissolvant le chlorure de p. nitrobenzoyle dans un peu d'alcool, et en ajoutant ensuite une solution aqueuse de méthylamine (33 %), la solution s'échauffe et presque directement des cristaux incolores se séparent. Recristallisés dans de l'eau chaude ils fondent à 218°; le corps obtenu est la p. nitrobenzométhylamide p. $AzO_2 . C_6H_4 . CO . AzHCH_3$.

Analyse:

0.1700 gr. ont donné 23 c. c. d'Az (760 m. m. à 21°).
Trouvé: Az 15.7; calculé p. $C_7H_8O_3Az_2$: 15.55.

Le dérivé méta, obtenu en traitant le chlorure de m. nitrobenzoyle avec de la méthylamine, fond à 174°.

Analyse:

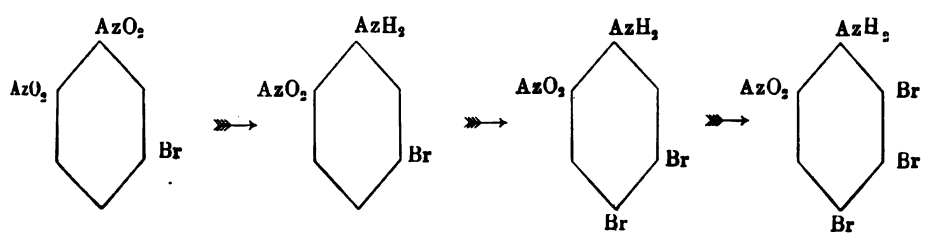
0.0782 gr. ont donné 10.8 c. c. d'Az (760 m. m. à 21°).
Trouvé: Az 15.7; calculé p. $C_7H_8O_3Az_2$: 15.55.

On voit donc que le corps obtenu par M. van Romburgh est la métanitrobenzométhylamide. L'atome d'hydrogène du groupe $AzHCH_3$ n'est donc pas attaqué, et le groupe AzO_2 est entré directement dans le noyau; la nitration peut être comparée avec celle de l'acide benzoïque.

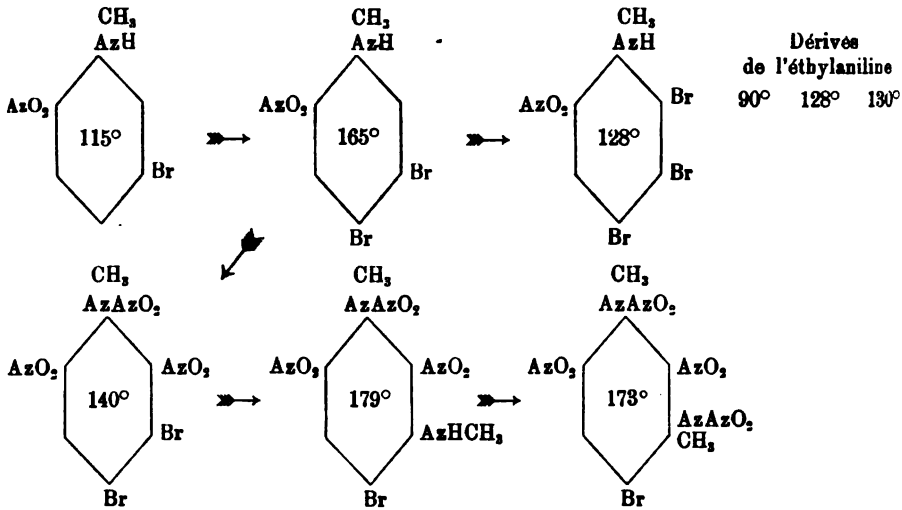
Il semble donc que pour la nitration facile il est nécessaire que le groupe $AzHCH_3$ soit lié directement au noyau, sans qu'un autre groupe soit placé entre ces deux.

Voici un aperçu des transformations réalisées.

Les formules dans lesquelles on trouve le pt. de f. sont des corps inconnus jusqu'ici.



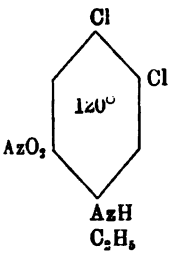
Digitized by Google

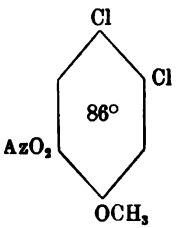


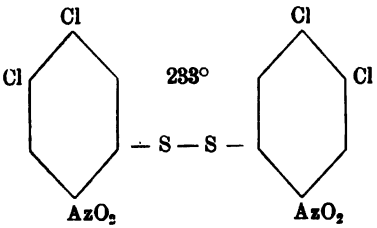
Amsterdam, Septembre 1902.

Laboratoire de chimie organique
de l'Université.

Digitized by Google







Amsterdam, Septembre 1902.

Laboratoire de chimie organique
de l'Université.

Digitized by Google

Sur la constitution de l'oxyéthylchloronitrobenzonitrile de M. van Heteren [1]),

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

En traitant le chlorodinitrobenzène 1. 2. 4 en solution méthyl- ou éthylalcoolique avec du cyanure de potassium, M. VAN HETEREN a obtenu l'oxyméthyl et l'oxyéthylchloronitrobenzonitrile. Dans ce cas le groupe cyanogène s'est placé d'abord entre les deux groupes nitro, et ensuite un des groupes nitro, devenu mobile sous l'influence du groupe cyanogène, est substitué par OCH_3 ou OC_2H_5 [2]). Jusqu'ici on ne savait pas encore lequel des deux groupes nitro était remplacé par l'oxyalkyle. J'ai à présent fixé la constitution des corps obtenus en appliquant la méthode employée par M. LOBRY DE BRUYN [3]) pour déterminer la constitution de l'oxyméthylnitrobenzonitrile, obtenu par l'action du cyanure de potassium sur le m. dinitrobenzène en solution méthylalcoolique. Un demi-gramme de l'oxyméthylchloronitrobenzonitrile fut chauffé en tube scellé pendant 7 à 8 heures avec 2 c. c. d'acide chlorhydrique de 39 %. Au refroidissement le tube contient de longues aiguilles jaune-clair. En ouvrant le tube on constata la présence de chlorure de méthyle et d'acide carbonique. En

[1]) Ce Rec. **20**, 107.
[2]) Voir Ringer. Ce Rec. **18**, 330.
[3]) Ce Rec. **2**, 214.

Digitized by Google

Sur le dichlorodinitrobenzène 1. 2. 4. 5 et quelques-uns de ses dérivés,

PAR *M.* J. J. BLANKSMA.

Dans le but d'examiner l'influence du chlore sur la transformation de sulfures aromatiques en sulfones [1]), j'ai tâché de préparer le dichlorodinitrobenzène 1. 2. 4. 6, qui pourrait être transformé, au moyen du monosulfure de sodium, en un corps contenant deux atomes de chlore (en noyaux différents) en position ortho par rapport au soufre. Cependant en nitrant l'orthodichlorobenzène on n'obtient que peu de dichlorodinitrobenzène 1. 2. 4. 6, l'isomère 1. 2. 4. 5 étant formé en majeure partie.

L'orthodichlorobenzène fut préparé de l'orthochloroaniline d'après la méthode de SANDMEYER et puis nitré avec de l'acide nitrique et sulfurique; 5 gr. d'orthodichlorobenzène furent chauffés pendant une heure au bain-marie avec 20 gr. d'acide nitrique de 1.52 et 30 gr. d'acide sulfurique. Après le refroidissement on dilue avec de l'eau. Il se sépare une huile qui se solidifie bientôt. En recristallisant dans de l'acide acétique et ensuite dans de l'alcool éthylique on obtient de belles feuillettes incolores, pt. de f. 110°; c'est le dichlorodinitrobenzène 1. 2. 4. 5.

---

[1]) Ce Rec. 20, 429.

Digitized by Google

Analyse:

0.1846 gr. ont donné 18.6 c. c. d'Az (767 m. m. à 21°).
Trouvé: Az 11.6; calculé p. $C_6H_2O_4Az_2Cl_2$: 11.8.

En chauffant ce corps en solution alcoolique avec de l'ammoniaque au bain-marie, la solution se teint en jaune, et au refroidissement on obtient des cristaux jaunes, pt. de fus. 176°; c'est la dichloronitraniline, identique au corps décrit par M.M. Beilstein et Kurbatow, qui l'ont obtenu en traitant le nitrotrichlorobenzène 1. 2. 4. 5 avec de l'ammoniaque et également par nitration de la 3. 4. dichloro-acétanilide [1]).

On voit donc qu'un des groupes nitro est remplacé par AzH_2; on constata la formation de nitrite, tandis qu'on n'observa pas la présence de chlorure d'ammonium. Le corps obtenu est donc la 4. 5. dichloro . 2. nitraniline.

Analyse:

0.1090 gr. ont donné 13.6 c. c. d'Az (765 m. m. à 25°).
Trouvé: Az 14.—; calculé p. $C_6H_4O_2Az_2Cl_2$: 13.5.

En chauffant le dichlorodinitrobenzène en solution alcoolique pendant quelques minutes avec de la méthylamine, on obtient de beaux cristaux rouge-orangé, pt. de f. 148°; c'est la 4. 5. dichloro . 2. nitrométhylaniline.

Analyse:

0.1100 gr. ont donné 12.5 c. c. d'Az (767 m. m. à 22°).
Trouvé: Az 13.—; calculé p. $C_7H_6O_2Az_2Cl_2$: 12.7.

En traitant le corps avec de l'acide nitrique de 1.52 on obtient la 4. 5. dichloro . 2. 6. dinitrophénylméthylnitramine, pt. de f. 121°, sous forme de cristaux incolores.

Analyse:

0.100 gr. ont donné 0.089 gr. d'AgCl.
Trouvé: Cl 22.—; calculé p. $C_7H_4O_6Az_4Cl_2$: 22.5.

---

[1]) Ann. d. Chem. **196**, 221, 225.

Digitized by Google

En remplaçant la méthylamine par l'éthylamine on obtient la 4. 5. dichloro . 2. nitroéthylaniline, pt. de f. 120°.

Analyse:

0.1056 gr. ont donné 0.1304 gr. d'AgCl.
Trouvé: Cl 31.0; calculé p. $C_8H_8O_2Az_2Cl_2$: 30.2.

En traitant le dichlorodinitrobenzène 1. 2. 4. 5 avec un atome de sodium en solution méthylalcoolique, un des groupes AzO_2 est remplacé par OCH_3. et l'on obtient l'éther méthylique du 4. 5. dichloro . 2. nitrophénol. Ce corps forme des cristaux incolores, pt. de f. 86°.

Analyse:

0.0996 gr. ont donné 0.1266 gr. d'AgCl.
Trouvé: Cl 31.3; calculé p. $C_7H_5O_3AzCl_2$: 31.9.

Après avoir préparé le dichlorodinitrobenzène, pensant que sa constitution était 1. 2. 4. 6, je l'ai traité avec du monosulfure de sodium (2 mol. sur 1 mol. de Na_2S) dans le but de remplacer le chlore placé sur 1 par du soufre. En ajoutant la solution du sulfure de sodium à la solution alcoolique du dichlorodinitrobenzène, celle-ci se colore en rouge et une masse huileuse se sépare bientôt. Je n'ai pas réussi à obtenir cette huile résineuse à l'état cristallisé. J'ai constaté la formation de nitrite. La conduite de ce corps vis à vis du sulfure de sodium est donc tout à fait analogue à celle du chlorodinitrobenzène 1. 3. 4, étudiée par M.M. Beilstein et Kurbatow [1]). En répétant cette expérience j'ai obtenu le même résultat; cependant en traitant le chlorodinitrobenzène 1. 3. 4 avec du bisulfure de sodium on obtient facilement un bisulfure [2]). Deux molécules de dichlorodinitrobenzène réagissent aussi facilement avec une molécule de bisulfure de sodium, un groupe nitro de chaque molécule étant remplacé par S_2. On obtient ainsi des cristaux jaunes, pt. de f. 233°

[1]) Ann. der Chem. 197, 83.
[2]) Ce Rec. 20, 133.

Digitized by Google

(en se noircissant), qui peuvent être recristallisés dans de l'acétone. Ce corps est donc le tétrachlorodinitrodiphényldisulfure (4. 5. 4.′ 5.′ 2. 2′).

Analyse:

0.0774 gr. ont donné 0.0846 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: S 15.—; calculé p. $C_{12}H_4O_4Az_2Cl_4S_2$: 14.3.

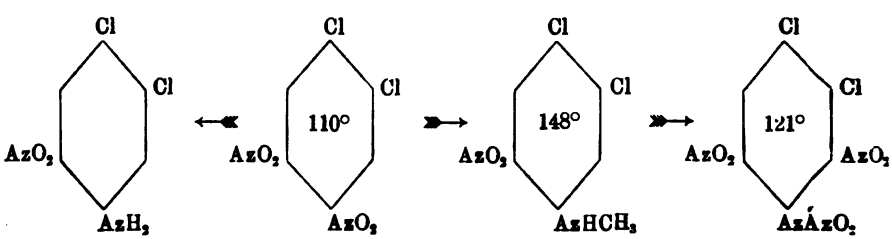
Le bromodinitrobenzène 1. 3. 4 se comporte tout-à-fait comme le dérivé chloré. Traité en solution alcoolique avec du monosulfure de sodium, il est transformé en une masse visqueuse, ressemblant au soufre plastique, que je n'ai pu faire cristalliser. Cependant par l'action du bisulfure de sodium (2 mol. sur 1 mol.) le corps est transformé facilement en 5. 5′. dibromo . 2. 2′. dinitrodiphényldisulfure, pt. de fus. 184°. Ce corps se dissout facilement dans de l'acétone, il est peu soluble dans de l'alcool.

Analyse:

0.1150 gr. ont donné 0.1151 gr. de $BaSO_4$.
Trouvé: S 13.76; calculé p. $C_{12}H_6O_4Az_2Br_2S_2$: 13.76.

En dissolvant ce corps dans de l'acide nitrique de 1.52 il est transformé dans l'acide 5. bromo . 2. nitrosulfonique, que l'on obtient sous forme de cristaux incolores après évaporation de l'acide nitrique. Ces cristaux sont peu hygroscopiques, ils se dissolvent facilement dans l'eau. En neutralisant avec une lessive de potasse on obtient de longues aiguilles incolores du sel de potassium.

Les réactions exécutées avec le dichlorodinitrobenzène sont les suivantes: les corps inconnus jusqu'ici sont indiqués par le p. d. fus.



Digitized by Google

diluant l'acide chlorhydrique avec de l'eau, en filtrant et en séchant des cristaux fondant à 126° furent isolés. Dans le filtratum se révéla la présence d'ammoniaque. La réaction a eu lieu suivant l'équation suivante:

$$C_6H_2 . Cl . AzO_2 . CAz . OCH_3 + HCl + 2\,H_2O = C_6H_3 . Cl . AzO_2 . OH + CH_3Cl + CO_2 + AzH_3,$$

le groupe OCH_3 étant transformé d'abord en OH et le groupe CAz étant saponifié ensuite et éliminé sous forme de CO_2 [1]). Les cristaux, fondant à 126°, se dissolvent facilement dans de l'alcali caustique, d'où ils sont précipités par de l'acide chlorhydrique. L'analyse démontre que le corps est un chloronitrophénol.

Analyse:

0.0860 gr. ont donné 0.0718 gr. d'AgCl.
Trouvé: Cl 20.6; calculé p. $C_6H_4O_3AzCl$: 20.4.

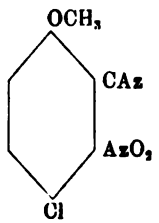
Or la constitution de l'oxyméthylchloronitrobenzonitrile étant $C_6H_2 . OCH_3 . Cl . AzO_2 . CAz$. 1. 4. 3. 2 ou 1. 6. 2. 3, la constitution du chloronitrophénol ne peut être que $C_6H_3Cl . AzO_2 . OH$ 4. 3. 1 ou 6. 3. 1. Ces deux corps sont

---

[1]) Récemment M. Kahn (Ber. **35**, 3864) a demontré que le groupe C O O H, placé entre les groupes $Az\,O_2$ et OH ou $Az\,H_2$, est éliminé facilement. — Cela est dû à l'influence du groupe $Az\,O_2$ en position ortho, qui fait que le groupe C O O H devient plus mobile, comme on peut éliminer aussi facilement le groupe C O O H dans l'acide trinitro (2. 4. 6.) benzoïque. Il suit des faits mentionnés par M. Kahn qu'on ne réussira probablement pas d'obtenir l'acide nitrosalicylique suivant la synthèse de Kolbe ou Schmitt en partant du métanitrophénol, le groupe C O O H introduit par le groupe O H étant éliminé directement par l'influence du groupe $Az\,O_2$. L'influence du groupe $Az\,O_2$ n'est donc pas dans ce cas analogue à celle des groupes O H, $Az\,H_2$ et $C\,H_3$, mentionnée ce Rec **21**, 337. — Ces groupes (surtout en position méta) facilitent l'entrée d'autres groupes, inversement l'élimination de groupes est également facilitée par eux. (Voir p. e. pour O H et $Az\,H_2$ Schlieper Ber. **25**, 552 et **26**, 2465; pour $Az\,H_2$ Davis Journ. Chem. Soc. **1902**, 873, et pour $C\,H_3$ Klages J. pr. Chem. (2) **61**, 307; **65**, 564, etc.) (*Note pendant la correction.*)

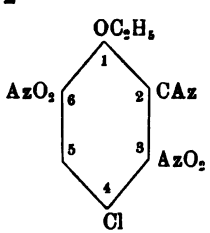
Digitized by Google

connus; ils ont été préparés par M.M. Meldola, Woolcott et Wray [1]). Le chloronitrophénol 4. 3. 1 fond à 127°; le chloronitrophénol 6. 3. 1 à 118°. Comme j'ai trouvé 126°, il s'ensuit que la constitution de l'oxyméthylchloronitrobenzo nitrile de M. van Heteren est $OCH_3.Cl.AzO_2.CAz.1.4.3.2.$



En chauffant le dérivé éthylique avec de l'acide chlorhydrique, le même chloronitrophénol fut obtenu.

Ensuite j'ai nitré encore l'oxyéthylchloronitrobenzonitrile de la manière suivante. $^1/_2$ Gr. du corps fut dissous dans 5 gr. d'acide nitrique de 1.52 et 5 gr. d'acide sulfurique. Après avoir chauffé pendant une demi-heure au bain-marie on refroidit et on verse dans de l'eau. Il se sépare une huile qui se solidifie après quelque temps. En recristallisant dans de l'alcool on obtient des cristaux jaunes, pt. de f. 65°; ce corps est l'oxyéthylchlorodinitrobenzonitrile $OC_2H_5.Cl.(AzO_2)_2CAz$ 1. 4. 3. 6. 2



le groupe nitro s'étant placé en position ortho par rapport au groupe OC_2H_5 [2]).

Analyse:

0.093 gr. ont donné 0.0494 gr. d'AgCl.
Trouvé: Cl 13.1; calculé p. $C_9H_5O_5Az_3Cl$: 13.1.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 69, 1322.

[2]) Si le groupe nitro s'était placé en 5 le chlore serait devenu mobile.

Digitized by Google

Dans ce corps le groupe nitro en position 3 est mobile sous l'influence des groupes négatifs AzO_2, CAz et Cl en position ortho et para. Il est par conséquent facilement remplacé par AzH_2, $AzHC_6H_5$, etc.

En dissolvant le corps dans de l'alcool et en ajoutant de l'ammoniaque alcoolique on obtient des cristaux jaunes, pt. de f. 157°, du nitrite étant formé simultanément; c'est l'oxyéthylchloroamidonitrobenzonitrile 1. 4. 3. 6. 2.

Analyse:

0.1128 gr. ont donné 17.6 c. c. d'Az (762 m.m. à 19°).
Trouvé: Az 18.—; calculé p. $C_8H_8O_3Az_3Cl$: 17.4.

En traitant l'oxyéthylchlorodinitrobenzonitrile (2 mol. sur 1 mol.) avec du monosulfure de sodium on obtient des cristaux jaunes, pt. de f. 146°, tandis que du nitrite de sodium s'est formé. Le sulfure obtenu se dissout facilement dans de l'acide nitrique de 1.52; cependant il n'est pas changé en sulfone. Or l'atome de soufre se trouve ici entre deux groupes cyanogène et deux atomes de chlore en positions ortho; on voit donc que le chlore exerce la même influence protectrice en ce qui concerne la transformation de sulfures en sulfones, que les groupes AzO_2, CAz et CH_3[1]). Faute de matière je n'ai pas fait d'analyse de ce corps.

---

[1]) Ce Rec. 20, 429.

Amsterdam, Septembre 1902.

Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Digitized by Google

428

Sur la bromation et la nitration de quelques dérivés de la benzylaniline,

PAR M. J. J. BLANKSMA.

La grande analogie de la benzylamine avec la méthyl- et l'éthylamine m'a fait supposer que les régularités qui ont été trouvées en ce qui concerne la substitution dans les dérivés de la méthyl- et de l'éthylaniline [1]) seraient également présentes chez les dérivés de la benzylaniline. J'ai donc fait quelques expériences avec des dérivés de ce corps.

En chauffant 2 mol. de chlorure de p. nitrobenzyle avec une mol. de p. nitraniline en solution alcoolique pendant quatre heures en tube scellé à 160°, on obtient au refroidissement un produit cristallin. Lavé avec de l'alcool, puis avec de l'acide chlorhydrique (pour le débarrasser de la p. nitraniline), on obtient après recristallisation dans de l'acide acétique de petits cristaux jaune-vert, pt. de f. 192°. Le corps est peu soluble dans de l'alcool, bien soluble dans de l'acide acétique bouillant. C'est la 4. nitro. p. nitrobenzylaniline p. $AzO_2 . C_6H_4 . CH_2 . AzH . C_6H_4 . AzO_2 . 4$, préparée déjà par M.M. PAAL et BENKER [2]).

Analyse:

0.2042 gr. ont donné 26 c.c. d'Az (768 m.m. à 12°).
Trouvé: Az 15.2; calculé p. $C_{13}H_{11}O_4Az_3$ 15.4.

---

[1]) Ce Rec. **21**, 280.
[2]) Ber. **32**, 1256.

Digitized by Google

En dissolvant ce corps dans de l'acide nitrique de 1.52, il se dissout facilement. Après avoir chauffé un peu on ajoute goutte à goutte de l'eau à la solution refroidie. Bientôt des cristaux incolores se séparent, qui fondent à 141° avec dégagement de gaz. Ce corps est la trinitrophényl-p. nitrobenzylnitramine: 2. 4. 6. $(AzO_2)_3 . C_6H_2 . AzAzO_2 . CH_2 . C_6H_4AzO_2$.

Analyse:

0.1632 gr. ont donné 27.4 c.c. d'Az (762 m.m. à 11°).
Trouvé: Az 20.1; calculé p. $C_{13}H_8O_{10}Az_6$ 20.5.

En ajoutant à la solution acétique de la 4. nitro p. nitrobenzylaniline une mol. de brome on obtient au refroidissement des cristaux jaune-vert, pt. de f. 180°; c'est la 2. bromo-4. nitro . p. nitrobenzylaniline.

Analyse:

0.1432 gr. ont donné 0.0749 gr. de AgBr.
Trouvé: Br 22.3; calculé p. $C_{13}H_{10}O_4Az_3Br$ 22.6.

En dissolvant ce corps dans de l'acide nitrique de 1.52 et en ajoutant ensuite de l'eau, on obtient des cristaux incolores, pt. de f. 132°.

Analyse:

0.210 gr. ont donné 29 c.c. d'Az (754 m.m. à 17°).
Trouvé: Az 15.8; calculé p. $C_{13}H_8O_8Az_5Br$ 15.8.

Le corps obtenu est la 2. bromo . 4. 6. dinitrophényl-p. nitrobenzylnitramine.

Tout comme avec la p. nitraniline on obtient par le chauffage de l'o. nitraniline avec le chlorure de p. nitrobenzyle la 2. nitro p. nitrobenzylaniline p. $AzO_2 . C_6H_4CH_2AzH . C_6H_4 . AzO_2 . 2$, préparée déjà par M. Bamberger [1]) selon une autre méthode.

Ce corps peut être recristallisé facilement dans de l'acide

[1]) Ber. 27, 376.

Digitized by Google

acétique; il forme de beaux cristaux jaunes, pt. de f. 138° [1]).

Analyse:

0.2001 gr. ont donné 26.6 c.c. d'Az (754 m.m. à 16°).
Trouvé: Az 15.4: calculé p $C_{13}H_{11}O_4Az_3$ 15.4.

En traitant ce corps avec une molécule de brome en solution acétique, on obtient la 4. bromo. 2. nitro. p. nitrobenzylaniline sous forme de cristaux jaunes, pt. de f. 151°. Les cristaux sont peu solubles dans de l'alcool et de l'acide acétique.

Analyse:

0.1066 gr. ont donné 0.054 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 22.4; calculé p. $C_{13}H_{10}O_4Az_3Br$ 22.6.

En traitant le corps de nouveau avec une mol. de brome on obtient la 4. 6. dibromo. 2. nitro. p. nitrobenzylaniline, pt. de f. 128°, sous forme de cristaux jaunes.

Analyse:

0.110 gr. ont donné 0.097 gr. d'AgBr.
Trouvé: Br 37.5; calculé p. $C_{13}H_9O_4Az_3Br_2$ 37.1.

La m. nitraniline réagit aussi facilement avec le chlorure de p. nitrobenzyle, quand on chauffe ces deux substances en solution alcoolique à 145°. Le corps obtenu [2]) peut être nitré et bromé facilement. Il est probable que dans ce cas trois groupes nitro ou trois atomes de brome se sont introduits. J'ai cependant à ce moment dû interrompre cette recherche.

Les expériences exécutées, quoique incomplètes, nous donnent pourtant le droit de tirer la conclusion, que les dérivés de la benzylaniline se comportent vis à vis du brome et de l'acide nitrique d'une manière tout à fait analogue que les dérivés de la méthyl- et de l'éthylaniline. Il faut remarquer encore que les trois atomes d'hydrogène en position

---

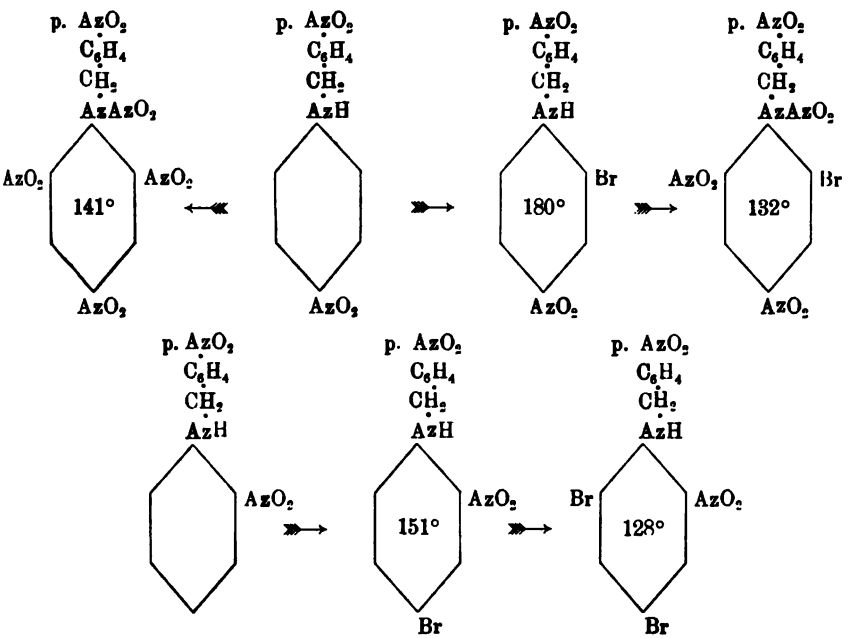
[1]) M.M. Paal et Benker donnent comme pt. de f. 145° (Ber. 32, 1255); suivant M. Bamberger le pt. de f. est 138°.

[2]) Paal et Benker l. c.

Digitized by Google

ortho et para dans les dérivés de la méthyl-, éthyl- et benzylaniline sont remplacés tous les trois facilement par Br ou AzO_2; cependant, quand on remplace par O les deux atomes d'hydrogène du groupe CH_2, lié à Az (donc dans le cas de la formanilide, de l'acétanilide et de la benzoylanilide), on ne peut remplacer que deux atomes d'hydrogène facilement par d'autres groupes [1]).

Les réactions exécutées sont les suivantes; les corps contenant le pt. d. f. sont inconnus jusqu'ici.



[1]) Chattaway et Orton, Journ. Chem. Soc. 75, 1046.

Amsterdam, Septembre 1902.

Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Digitized by Google

Sur la préparation des dinitrophénols et des dinitranisols, et sur quelques-unes de leurs propriétés physiques,

PAR *M.* A. F. HOLLEMAN

(en collaboration avec *M.* G. WILHELMY).

Depuis les recherches de M.M. HÜBNER, SALKOWSKI, BANTLIN et autres, les corps nommés ci-dessus ont peu attiré l'attention des chimistes. Ayant besoin de quantités assez considérables de ces substances, j'ai de nouveau étudié leur mode de préparation. J'acquis bientôt l'évidence que ce mode pouvait être amélioré sur divers points; ayant obtenu ces corps à un état très pur, j'en ai profité pour déterminer quelques-unes de leurs constantes physiques.

Je décrirai donc d'abord le mode de préparation, suivi par moi, en second lieu la détermination des constantes mentionnées.

I. *Préparation des dinitrophénols.*

1. $\alpha = (1.2.4)$ et $\beta = (1.2.6)$ dinitrophénol (OH sur 1).

Ces deux isomères se forment simultanément dans la nitration du mononitrophénol ortho. Pour l'exécuter j'ai suivi la recette de HÜBNER et SCHNEIDER [1]), à laquelle je n'ai rien à

[1]) A. **167**, 100.

Digitized by Google

ajouter. C'est seulement la méthode de séparation des deux isomères que j'ai modifiée. Les savants nommés ont basé cette séparation sur la différence en solubilité des sels de baryte de ces composés. Celui de l'isomère α est de beaucoup plus soluble dans l'eau que celui du composé β. Par digestion de la solution aqueuse des deux dinitrophénols avec du carbonate de baryte ils obtinrent les sus-dits sels. En faisant refroidir la solution jusqu'à 40°, le sel β se sépare. Cependant, une portion assez considérable du sel α se dépose en même temps; car la quantité de l'isomère α dans le mélange est tellement grande (environ 85 % d'après Salkowski), que son sel de baryte ne peut rester tout à fait en solution quand le sel de baryte de l'isomère β se précipite. Il est donc plus rationnel de ne pas transformer complètement les dinitrophénols en sels de baryte, mais d'ajouter seulement une quantité de baryum-ion, suffisante pour précipiter l'isomère β. En effet, par cette modification, la séparation des isomères s'obtient beaucoup plus facilement. Voici comment j'ai opéré. Le produit de la nitration de 100 gr. d'orthonitrophénol fut lavé avec une petite quantité d'eau pour éloigner l'acide nitrique adhérent, puis transformé en sel de potasse en introduisant tour à tour une petite portion de carbonate de potasse et du produit de la nitration dans environ $1^1/_2$ L. d'eau chaude. En somme il faut 50 gr. de ce carbonate. A la solution, obtenue de la sorte, on en ajoute une autre contenant 22.5 gr. de chlorure de baryum cristallisé, c'est-à-dire environ $^1/_4$ de la quantité qui serait nécessaire pour changer tout le dinitrophénol en sel de baryte. On fait refroidir à 35°, ce qui augmente encore un peu le précipité qui se sépare sur-le-champ après l'introduction du chlorure de baryte. On filtre; le filtratum ne contient plus que fort peu de l'isomère β; car en faisant évaporer une goutte sur un porte-objet on ne découvre dans le résidu que les aiguilles longues et jaunes du sel de potassium de l'isomère α, tandis que les cristaux trichroïques rouges, plus courts, du sel de potassium de β y font défaut.

Digitized by Google

L'isomère β se trouve donc principalement dans le précipité. Afin de l'obtenir pur, on lave celui-ci avec de l'eau froide, après quoi on le fait bouillir dans une capsule avec 7 gr. de carbonate de potasse, dissous dans environ $^1/_2$ L. d'eau. On filtre du carbonate de baryte, et en concentrant un peu le filtratum (qu'il est avantageux de traiter avec un peu de charbon animal), de très beaux cristaux de β-dinitrophénolate de potassium se séparent. Ce sel est recristallisé deux ou trois fois dans une petite quantité d'eau chaude. Il est alors pur, exempt de l'isomère α. En mettant en liberté le phénol avec de l'acide chlorhydrique, et en le cristallisant dans de l'alcool chaud, auquel on ajoute de petites quantités d'eau, le β-dinitrophénol est obtenu en paillettes d'un jaune-clair, et d'un point de fusion de 64°.

Pour obtenir l'α-dinitrophénol du filtratum à l'état de pureté on peut suivre la voie indiquée par Salkowski [1]). On précipite donc d'abord le baryum-ion de cette liqueur par le carbonate de potasse; après filtration on évapore lentement; les cristaux jaunes du dinitrophénolate-α de potassium se séparent. Cependant, en continuant l'évaporation, on voit se séparer les cristaux rouges du dinitrophénolate-β de cette base. Alors, la liqueur-mère est traitée avec du chlorure de baryum, comme je viens de le décrire. Les cristaux jaunes du sel α sont recristallisés deux ou trois fois dans une petite quantité d'eau chaude avec l'emploi d'un peu de charbon animal. Par l'addition d'acide chlorhydrique le dinitrophénol-α est précipité; il peut être recristallisé dans l'acide chlorhydrique p. sp. 1.067. On l'obtient ainsi sous forme de paillettes à peu près incolores, fondant à 113°.

2. Préparation de γ (= 1. 3. 6), δ (= 1. 3. 4) et ε (= 1. 3. 2) dinitrophénol (OH sur 1).

Ces isomères prennent naissance dans la nitration du m-nitrophénol. Ce dernier n'étant pas un article de commerce,

---

[1]) A. **174**, 270.

Digitized by Google

je fus obligé de le préparer moi-même. J'ai suivi la recette de M. Bantlin [1]), qui dut cependant être modifiée dans quelques détails, donnant ainsi un rendement meilleur et faisant la préparation plus expéditive. Voici comment j'ai opéré.

Préparation du métanitrophénol. 150 Gr. de m-nitraniline furent diazotés en une fois avec la quantité calculée de nitrite de soude. Dans ce but, la nitraniline fut dissoute à chaud dans 250 cM.^{3} d'acide sulfurique et 1250 cM^3. d'eau; quand la solution eut pris la température ordinaire on y ajouta des morceaux de glace, et en employant un agitateur on y fit couler lentement une solution concentrée de 75 gr. du nitrite nommé. La solution diazo obtenue ainsi fut divisée en dix parties égales, qui furent introduites chacune dans un matras contenant 2 L. d'eau et 125 cM^3. d'acide sulfurique concentré. On fit bouillir pendant une heure. Après refroidissement complet on filtra d'un peu de résine, et l'on obtint le méta-nitrophénol par extraction avec de l'éther. Le coefficient de partage du phénol entre l'eau et l'éther est très favorable pour l'extraction. Il fut donc possible d'extraire le phénol avec la même quantité d'éther de quatre matras, en versant la couche éthérique directement d'un matras dans un autre. Seulement le volume de l'éther, qui s'amoindrit par sa dissolution partielle dans le liquide aqueux, fut maintenu à peu près le même. La quantité de nitrophénol restant ainsi dans l'eau ne vaut pas la peine d'une nouvelle extraction. Après avoir séché l'éther il fut distillé, et le m-nitrophénol restant fut purifié par la distillation dans le vide; cette dernière opération fut deux fois répétée; le produit avait alors une couleur jaune-clair et fondait à 97°.

Au lieu de diviser la solution diazo en dix parties, on peut la faire bouillir aussi dans un appareil de cuivre muni d'une couche intérieure de plomb, ce qui accélère le procès. Seulement il faut prendre garde que la solution sulfurique

[1]) B. 11, 2100.

Digitized by Google

ne dissolve pas de cuivre, comme il arrive facilement quand la couche de plomb est endommagée. Car dans ce cas la résinification est beaucoup plus considérable et il se forme du nitrobenzène; de sorte que le rendement en m-nitrophénol devient minime.

Il faut encore observer que les grandes quantités d'acide sulfurique dilué, employées dans ce procédé, peuvent être utilisées plusieurs fois pour la préparation de nouvelles portions de m-nitrophénol. Le rendement est un peu plus grand que celui qu'indique Bantlin; tandis que celui-ci obtint 70 % de la nitraniline, nous avons obtenu 85 % de produit, tel qu'il reste après l'évaporation de l'éther, et qui est déjà très pur.

Nitration du métanitrophénol. Quoique la nitration de ce phénol d'après la recette de Bantlin [1]) et de Henriques [2]) ne soit point du tout quantitative j'y suis revenu cependant, parce que même l'introduction de ce phénol dans de l'acide nitrique réel à — 40°, méthode qui donne si souvent une nitration tout-à-fait irréprochable, n'avait ici aucun avantage; elle donnait au contraire principalement des produits nitrés plus hauts.

Mais ici encore la séparation des isomères qui se forment à la fois put être considérablement améliorée. J'ai quitté complètement la méthode de séparation décrite par les deux chimistes nommés, qui se base sur la différence en solubilité des sels de baryte du γ-, δ- et ε-dinitrophénol, parce que les résultats obtenus par elle laissaient beaucoup à désirer. J'y ai substitué une méthode qui est basée sur la solubilité différente de ces corps dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique de 25 %. Voici comment j'ai opéré.

20 Gr. de métanitrophénol furent introduits dans un haut gobelet, contenant 20 cM³. d'acide nitrique, p. sp. 1.225. En chauffant légèrement pendant quelque temps, commence

---

[1]) B. **11**, 2100. [2]) A. **215**, 320.

Digitized by Google

une réaction qui est assez vive. Quand elle est finie on éloigne l'acide nitrique restant en lavant le produit huileux avec un peu d'eau. Pendant la nuit il devient à demi solide. L'eau adhérente en est séparée aussi complètement que possible, après quoi 30 cM³. d'alcool de 97 % (en vol.) sont versés sur le produit. Celui-ci prend alors la consistance d'une bouillie épaisse; on le triture soigneusement sous l'alcool; alors on laisse pendant quelques heures la masse en repos. Elle est jetée ensuite sur une plaque à filtrer et le liquide est essoré à la trompe. Ce qui reste sur le filtre est du γ-dinitrophénol à peu près pur. Il suffit de le recristalliser une ou deux fois dans de l'alcool pour compléter sa purification.

Le liqueur-mère, qui contient les isomères δ et ε, mais aussi encore une petite quantité de γ, est versée dans un cristallisoir à large surface, et l'alcool chassé par un échauffement prudent sur le bain-marie. Après refroidissement complet le résidu visqueux se prend dans quelques heures en une masse dure. Celle-ci est alors portée dans 150 cM³. de benzène bien sec; on fait bouillir; tout se dissout excepté un peu de résine. On filtre la solution chaude, qui dépose en refroidissant des cristaux, que l'on filtre le lendemain. Ceux-ci sont à peu près du δ-dinitrophénol pur, car leur point de fusion est de 129°—132°, tandis que l'isomère δ pur fond à 134°.

La liqueur-mère benzénique est distillée, et le résidu libéré complètement du benzène en le laissant séjourner à l'air pendant un on deux jours. Il est porté alors dans 50 cM³. d'acide acétique chaud de 25 %, qui le dissout complètement. Ce qui cristallise en refroidissant est un mélange des isomères γ et ε, dont on peut se convaincre en en dissolvant un peu dans de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant. Sous le microscope ou distingue parmi les cristaux qui se sont séparés les beaux prismes incolores de ε à côté des aiguilles courbées jaune-vert de γ.

Ce mélange de ε et de γ est traité avec peu d'alcool qui dissout ε. Il suffit alors d'éloigner complètement l'alcool et

Digitized by Google

de recristalliser le résidu deux ou trois fois dans l'acide acétique à 25 % pour obtenir le ε-dinitrophénol pur.

Après les opérations que je viens de décrire il reste encore des liqueurs-mères acétiques, qui contiennent les trois isomères. Afin de les gagner il faut évaporer le liquide; le résidu peut être traité alors de la manière décrite ci-dessus.

Par des circonstances dont on ne peut être entièrement maître, la quantité de produits résineux se formant dans la nitration est tantôt plus grande tantôt plus petite. Pour cela il est quelquefois nécessaire d'intercaler dans la méthode de séparation décrite un traitement des produits avec du charbon animal, ce qui est aussi recommendable dans la purification ultérieure des trois isomères. Dans ce but γ est recristallisé dans de l'alcool, δ dans du benzène, et ε dans de l'acide acétique de 25 %. Pour dégager δ complètement de produits résineux il est utile de le dissoudre dans la quantité calculée de soude, qui laisse indissoute la résine.

Une difficulté se presente quelquefois dans la particularité des dinitrophénols δ et ε de se séparer des dissolvants sous forme d'huiles au lieu de cristaux. Elle est due à la présence de l'eau, et peut être évitée en traitant les résidus bien secs de nouveau avec du benzène, séché sur du sodium.

On obtient de la manière décrite de 20 gr. de m-nitrophénol 3.0 gr. de γ; 7.2 gr. de δ et 2.9 gr. de ε, c'est-à-dire des produits bruts.

Il faut se garder de mettre ces dinitrophénols ou leurs solutions en contact avec la peau. Ils la rendant dure, calleuse, et bientôt commencent à se former des crevasses qui sont douleureuses et ne guérissent que lentement.

3. Préparation du δ (=1.3.5) dinitrophénol (OH sur 1).

La méthode décrite par M. Lobry de Bruyn [1]) fut suivie; le rendement en produit pur était environ 10 % du trinitro-

[1]) R. 13, 150.

Digitized by Google

benzène employé. On obtient ce dinitrophénol cependant beaucoup plus facilement et dans un état plus pur en décomposant l'anisol correspondant suivant la recette de ce même savant. Il se combine avec de l'eau, car les paillettes luisantes de ce corps ne montrent le point de fus. de 124° que quand elles ont été séchées pendant plusieurs heures à 65° et qu'elles sont devenues opaques.

II. *Préparation des dinitranisols.*

1. α (= 1.2.4) dinitranisol (OCH_3 sur 1).

Cette combinaison fut préparée en traitant le dinitrochlorobenzène 1. 2. 4 (Cl sur 1) avec une solution de potasse caustique dans de l'alcool méthylique. 10.1 Gr. du dinitrochlorobenzène furent dissous à chaud dans cet alcool; on y ajouta en petites portions une solution de 3.5 gr. de potasse caustique (de 80 %) dans un peu d'eau. A chaque addition la liqueur entre en ébullition. On fait bouillir encore une demi-heure. La couleur de la solution, d'abord rouge, pâlit beaucoup; en y ajoutant de l'acide chlorhydrique, dont quelques gouttes suffisent, elle devient à peu près incolore. Pendant le refroidissement l'anisol se sépare presque entièrement. On lave la masse obtenue avec de l'eau, afin d'éloigner le chlorure de potassium qui s'y trouve, et on la recristallise dans l'alcool. Par pression entre du papier buvard on éloigne facilement une matière d'une couleur jaune intense. En partant de dinitrochlorobenzène tout-à-fait pur, cette matière ne se présente pas. On obtient à la fin l'anisol tout-à-fait incolore et ayant un point de fusion de 87°—88°.

2. β (= 1. 2. 6) dinitranisol (OCH_3 sur 1).

Cet anisol fut préparé du phénol correspondant, en traitant son sel d'argent avec de l'iodure de méthyle en petit excès. Salkowski [1]), qui l'a déjà préparé ainsi, a fait réagir

[1]) A. **174**, 273.

Digitized by Google

cet iodure sans dissolvant sur le sel nommé. Le rendement en anisol devient cependant sensiblement égal à celui qu'indique la théorie en diluant l'iodure avec du benzène bien sec, parce que la réaction est alors très modérée; en employant de l'alcool comme dissolvant, il se forme beaucoup de dinitrophénol libre. La réaction étant accomplie, on extrait l'iodure d'argent dans un appareil de Soxhlet avec du benzène bien sec; la solution benzénique est lavée avec une solution diluée de carbonate de soude, jusqu'à ce que celle-ci ne se colore plus en jaune. Après avoir lavé la couche benzénique avec de l'eau, on la sèche et l'on distille le benzène. Par cristallisation du résidu dans l'alcool on obtient le β-dinitranisol à l'état de pureté.

Dans la nitration d'orthonitranisol il se forme l'α- et le β-dinitranisol. Quant à la préparation du premier, il n'y a pas d'avantage à le gagner de ce mélange; mais pour ce qui concerne l'isomère β, il est préférable de l'en isoler quand on dispose de l'orthonitranisol. Voici donc une méthode pour l'extraire. Dans ce but on fait usage du sulfure de carbone. Dans ce liquide les deux isomères ont à peu près la même solubilité. Quand on digère 8.5 gr. du mélange avec 40 cM.^{3} de sulfure de carbone, c'est-à-dire avec une quantité insuffisante pour dissoudre le tout, et quand on décante la solution bouillante, de l'α à peu près pur reste indissous, tandis que l'isomère β se trouve entièrement en solution. En évaporant le sulfure de carbone, on obtient un résidu, consistant environ en parties égales d'α et de β, tandis que le mélange primitif ne contient qu'environ un gr. de β dans 8.5 gr. Par cristallisation dans l'alcool on peut obtenir β facilement pur, parce qu'il y est beaucoup plus difficilement soluble que l'isomère α. On peut accélérer la séparation en traitant le résidu nommé sur une plaque à filtrer avec quelques gouttes d'acétate d'éthyle, dans lequel tous les deux sont facilement solubles, mais l'isomère α beaucoup plus que l'isomère β.

Digitized by Google

3. Préparation des dinitranisols γ (= 1.3.6), δ (= 1.3.4) et ε (= 1.3.2).

Quoique Bantlin mentionne [1]) qu'on peut obtenir avantageusement ces corps en chauffant les sels de potassium correspondants avec une solution alcoolique d'iodure de méthyle en tube scellé à 100°, j'ai obtenu par cette méthode des rendements tout-à fait insuffisants, parce que beaucoup de dinitrophénol est mis en liberté. Je suis donc revenu à l'emploi des sels d'argent, qui furent traités comme il a été décrit pour la combinaison α. Le rendement en anisol est alors quantitatif. On peut faire cristalliser ces isomères dans l'alcool. Pour les obtenir en beaux cristaux il faut les dissoudre dans du benzène et y ajouter un peu d'essence de pétrole. En laissant ce mélange en repos en vase clos, des cristaux se sont déposés le lendemain.

4. Préparation du θ-dinitranisol (1.3.5; OCH_3 sur 1).

M. Lobry de Bruyn [2]) a trouvé que le trinitrobenzène symétrique est attaqué par le méthylate de soude avec formation du dinitranisol nommé. J'ai donc introduit 10.6 gr. de ce trinitrobenzène dans une solution de 1.5 gr. de sodium dans 100 cM.^{3} d'alcool méthylique. Le composé nitré s'y dissout avec une couleur rouge extrêmement intense. Après avoir abandonné la solution pendant quatre jours à la température ordinaire, l'anisol s'est séparé, pour la plus grande partie en longues aiguilles presque incolores. On les lave avec de l'alcool éthylique froid et les cristallise dans ce même liquide, auquel on a ajouté quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On obtient ainsi 8 gr. d'un produit bien cristallisé, fondant à 105°.

---

[1]) B. **11**, 2100.
[2]) Ce Rec. **9**, 208.

Digitized by Google

III. *Conductibilité électrique des dinitrophénols et des mononitrophénols.*

La conductibilité électrique des dinitrophénols a été déterminée par M. Bader [1]), en même temps que celle des mononitrophénols et du phénol lui-même. M. Hantzsch [2]) a répété ces expériences pour le phénol, le para- et l'ortho-nitrophénol, et trouva des valeurs pour la constante d'ionisation K, qui différaient considérablement de celles qui avaient été trouvées par M. Bader; celles-ci sont donc douteuses, d'autant plus que M. Hantzsch fit répéter ses déterminations par plusieurs de ses élèves, et que d'autres valeurs pour K, trouvées par M. Bader (p. e. celle de l'acide cyanurique), ne pouvaient non plus être affirmées.

Il me semblait donc nécessaire de répéter aussi les déterminations de K pour les dinitrophénols, car en outre il était fort douteux que ce dernier savant ait eu entre les mains des échantillons suffisamment purs de ces corps.

Cependant, nos déterminations de K pour les dinitrophénols coïncident sensiblement avec celles de M. Bader; voici les valeurs trouvées par nous. La température était 25°.0; pour μ_∞ la valeur 354 fut adoptée.

α-dinitrophénol.

v	μ_v	m	K [3])		Bader a trouvé.
256	51.7	0.146	9.8×10^{-5}		
512	72	0.203	10.1×10^{-5}	$K = 10 \times 10^{-5}$	8×10^{-5}
1024	99.9	0.277	10.4×10^{-5}		

[1]) O. **6**, 298.

[2]) B. **32**, 3068.

[3]) Les valeurs de K ne sont pas multipliées par 100, comme M. Ostwald et ses élèves le font ordinairement.

Digitized by Google

β-dinitrophénol.

v	μ_v	m	K			BADER a trouvé.
256	78.5	0.229	2.67	$\times 10^{-4}$	$K = 2.7 \times 10^{-4}$	1.7×10^{-4}
512	108.7	0.306	2.64			
1024	145.1	0.410	2.78			

γ-dinitrophénol.

256	14.4	0.041	6.7	$\times 10^{-6}$	$K = 7.0 \times 10^{-6}$	7×10^{-6}
512	20.6	0.058	7.0			
1024	29.9	0.084	7.6			

δ dinitrophénol.

256	11.4	0.032	4.1	$\times 10^{-6}$	$K = 4.3 \times 10^{-6}$	4.0×10^{-6}
512	16.4	0.046	4.4			
1024	22.6	0.064	4.5			

ε-dinitrophénol.

256	19.9	0.056	1.3	$\times 10^{-5}$	$K = 1.3 \times 10^{-5}$	1.2×10^{-5}
512	27.8	0.078	1.3			
1024	40.0	0.113	1.4			

ϑ-dinitrophénol.

100	1.63	0.0046	2.1	$\times 10^{-7}$	$K = 2.1 \times 10^{-7}$	
200	2.26	0 0064	2.1			
400	3.20	0.0090	2.0			

Ce dernier dinitrophénol n'a pas été mesuré par M. BADER.

Il était intéressant de savoir, si dans le cas des phénols substitués une calculation des constantes K, effectuée de la même manière que pour les acides benzoïques substitués, donne des résultats qui coïncident avec l'expérience [1]). Pour faire ce calcul, il faut connaître les constantes d'ionisation du phénol et des trois mono-nitrophénols. J'ai employé pour le phénol lui-même la valeur trouvée par M. HANTZSCH l. c.; mais quant aux mononitrophénols, j'ai engagé M. HERWIG d'en répéter la mesure, parce que M. HANTZSCH trouva que

[1]) Z. f. physik. Ch. 3, 418, 5, 385; voir aussi ce Rec. 20, 360.

Digitized by Google

l'isomère para a une constante supérieure à celle de l'isomère ortho, ce qui est très improbable.

M. Herwig a obtenu les résultats suivants à 25°.0; $\mu_\infty = 335$.

Orthonitrophénol.

v	μ_v	m	K		M. Hantzsch a trouvé.
100	1.00	0.0028	7.8	$\times 10^{-8}$	$K = 6.8 \times 10^{-8}$	7.5×10^{-8}
200	1.32	0.0037	6.8			
400	1.85	0.0052	6.8			
800	2.58	0.0073	6.6			

Métanitrophénol.

50	0.21	0.00059	0.7	$\times 10^{-8}$	$K = 1.0 \times 10^{-8}$
100	0.363	0.00101	1.0		
200	0.56	0.00158	1.3		

Paranitrophénol.

32	0.50	0 0014	6.1	$\times 10^{-8}$	$K = 6.5 \times 10^{-8}$	9.6×10^{-8}
64	0.72	0.0020	6.2			
128	1.01	0.0029	6.9			
256	1.47	0.0041	6.5			
512	2.16	0.0061	7.3			

Il est fort remarquable que la constante du métanitrophénol soit si inférieure à celle de ses isomères; cependant, les valeurs de K pour les dinitrophénols, qui sont aussi petites dans les cas où se trouve un groupe nitro sur la place méta, faisaient déjà soupçonner cette anomalie. D'ailleurs la constante pour l'isomère ortho fut trouvée un peu plus grande que celle pour l'isomère para.

En adoptant pour le phénol lui-même $K = 5\,0 \times 10^{-9}$ (B. 32, 3069) on a

K (orthonitrophénol) = 14 × K phénol
K (méta „ „) = 2 × „ „
K (para „ „) = 13 × „ „

Dans le tableau ci-dessous sont réunies les constantes

Digitized by Google

K calculées avec ces valeurs et celles qui ont été trouvées expérimentalement.

	Calculé.	Trouvé.
α (= 1, 2, 4)	91×10^{-8}	100×10^{-6}
β (= 1, 2, 6)	98	270
γ (= 1, 3, 6)	14	7.0
δ (= 1, 3, 4)	13	4.3
ε (= 1, 2, 3)	14	13
ϑ (= 1, 3, 5)	4	0.2

On voit par ses chiffres que la méthode de calcul fait complètement défaut dans le cas de ces phénols substitués; les valeurs trouvées sont toujours beaucoup plus grandes que celles qui sont calculées. Ce phénomène se retrouve dans la conductibilité de l'acide picrique, qui accuse une ionisation fort grande de cet acide, beaucoup plus considérable que celle à laquelle on devait s'attendre en appliquant la méthode de calcul de M. Ostwald.

IV. *Poids spécifiques des dinitranisols.*

On sait que Kopp, qui s'est occupé beaucoup des poids spécifiques de corps organiques, crut avoir trouvé que ces constantes, prises au point d'ébullition, sont égales pour des substances isomères. On a trouvé depuis que le choix de ce point, qu'il motivait pour avoir les substances à un état physique comparable, a été heureux. A la rigueur les poids spécifiques des corps ne sont comparables qu'à leur point critique, ou à des températures qui en sont une même fraction (prises du zéro absolu); or les points d'ébullition sont sensiblement de telles températures correspondantes.

Des recherches ultérieures plus étendues ont montré que cette égalité du poids spécifique de corps isomères n'existe qu'approximativement, et qu'en réalité il se présente des différences plus on moins grandes. Il était désirable de constater dans ce cas de six isomères quelles sont ces

Digitized by Google

différences. En effet on ne connaît que fort peu de recherches systématiques dans ce domaine.

La détermination du poids spécifique de ces isomères n'était pas possible à leur point d'ébullition, parce qu'ils se décomposent avant de l'atteindre. Mais comme une multitude d'exemples prouve que les points d'ébullition de dérivés benzéniques isomères ne diffèrent que peu, les poids spécifiques sont comparables ici pour des températures égales.

Les poids spécifiques de ces dinitrophénols furent déterminés à l'état liquide au moyen des appareils de M. Eykman (ce Rec. 13, 24). Voici les valeurs trouvées.

	Temp.	P. sp. observé.
α (= 1. 2. 4)	131°.2	1.3364
	108°.0	1.3596
β (= 1. 2. 6)	128°.5	1.3000
	138°.7	1.2906
γ (= 1. 3. 6)	109°.3	1.3429
	127°.5	1.3233
δ (= 1. 3. 4)	110°.2	1.3338
	130°.5	1.3138
ε (= 1. 2. 3)	126°.8	1.3083
	137°.0	1.2990
ϑ (= 1. 3. 5)	109°.0	1.3445
	130°.4	1.3222

On en déduit les valeurs suivantes pour les poids spécifiques à 110°, 130° et 140°:

Nom.	Températures		
	110°.	130°.	140°.
α	1.3576	1.3376	—
β	—	1.2986	1.2894
γ	1.3421	1.3205	—
δ	1.3340	1.3143	—
ε	—	1.3054	1.2963
ϑ	1.3435	1.3226	—

Digitized by Google

Ce tableau montre que les poids spéc. sont les plus petits pour les isomères β et ε, c'est-à-dire pour ceux des isomères dont les groupes sont vicinaux, ce qui est donc une nouvelle particularité de cette espèce de combinaisons.

V. *Points de fusion des dinitranisols.*

Ces constantes furent déterminées avec une quantité de 10 gr. environ, qui fut fondue dans l'appareil de M. VAN EYK (Zeitschr. f. physik. Ch. **30**, 431). Les précautions ordinaires furent prises. Voici les chiffres obtenus, corrigés pour la tige extérieure du thermomètre:

α	86°.9	δ	69°.3
β	117°.5	ε	118°.8
γ	97°.0	θ	105°.8

Groningue, Octobre 1902. *Laboratoire chimique de l'Université.*

Digitized by Google

De l'action du soufre sur le toluène et le xylène,

PAR *M. M.* L. ARONSTEIN et A. S. VAN NIEROP.

Les recherches sur le poids moléculaire du soufre d'après la méthode de l'élévation du point d'ébullition par M. M. L. ARONSTEIN et S. H. MEIHUIZEN [1]) ont fait voir, que ce poids moléculaire correspond à la formule S_8, s'il s'agit de liquides dont le point d'ébullition varie entre 45° et 314° C. Seulement la détermination du poids moléculaire avait donné des nombres, qui se trouvent entre ceux, qui sont calculés d'après les formules S_7 et S_8, si le toluène ou le xylène avait servi comme dissolvant au soufre. Ces auteurs jugeaient comme probable que ces anomalies résultaient d'actions chimiques. Nous avons tâché d'élucider les causes de ces anomalies et nous donnerons ci-dessous les résultats obtenus par nos expériences.

L'action du soufre sur le toluène. En chauffant à l'ébullition une solution xylénique de soufre, M.M. ARONSTEIN et MEIHUIZEN avaient déjà observé un dégagement d'hydrogène sulfuré, qui fut reconnu comme tel à l'aide d'un papier imbibé d'une solution d'acétate de plomb. Un dégagement pareil d'hydrogène sulfuré ne fut pas remarqué par ces

---

[1]) Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, 1900. Série II, Tome III, pag. 89. — Verhandelingen der Kon. Acad. van Wetenschappen te Amsterdam. 1898. Eerste Sectie. Deel VI, N°. 3.

Digitized by Google

auteurs en traitant d'une manière analogue une solution de soufre dans du toluène. Donc, s'il y avait ici à cette température quelque action chimique, celle-ci devait être d'une importance inférieure et c'est ainsi, pour nous orienter et augmenter cette action, que nous avons commencé par chauffer une solution toluénique de soufre dans des tubes scellés à une température de 250°—300° C., jusqu' à ce que le soufre ne cristallisât plus en laissant refroidir les tubes. Après avoir introduit dans ces tubes deux grammes de soufre et dix grammes de toluène, on les chauffa une dizaine de jours; plusieurs fois on les ouvrit pour laisser échapper l'hydrogène sulfuré, formé en grandes quantités. On obtient le produit, qui prend naissance par cette action, par une distillation du toluène restant; le résidu se présente comme une masse cristallisée, qui contient du stilbène et du thionessale, comme des recherches provisoires le firent voir. Il était possible, que ces produits fussent accompagnés du sulfure de tolallyle, mais nous n'avons pas réussi à démontrer la présence de ce composé. En outre, en ouvrant les tubes, une odeur, pareille à celle du mercaptan, fut observée et ceci donnait le droit de supposer que l'action ait lieu de l'une des deux manières suivantes. D'abord par addition du soufre au toluène le sulfhydrate de benzyle pourrait se former d'après l'équation:

$$C_6H_5CH_3 + S = C_6H_5CH_2SH.$$

Celui-ci devrait alors se décomposer dans le sulfure de benzyle et l'hydrogène sulfuré:

$$2\,C_6H_5CH_2SH = (C_6H_5CH_2)_2S + H_2S,$$

tandis que le sulfure de benzyle aurait dû servir ensuite d'après Forst [1]) comme matière première aux produits finaux le stilbène, le thionessale et le sulfure de tolallyle.

---

[1]) Liebig's Annalen. Tome 178, pag. 370.

Digitized by Google

En second lieu l'aldéhyde thiobenzoïque pourrait se former comme produit primaire d'après l'équation:

$$C_6H_5CH_3 + 2\,S = H_2S + C_6H_5CHS,$$

ou plutôt $(C_6H_5CHS)_x$. Cette thioaldéhyde donne ensuite du stilbène [1]):

$$2\,C_6H_5CHS = C_{14}H_{12} + S_2$$

et ce produit-ci se transforme en thionessale à l'aide du soufre d'après l'équation suivante:

$$2\,C_{14}H_{12} + 3\,S = C_{28}H_{20}S + 2\,H_2S.$$

Pour contrôler ces suppositions, nous avons chauffé, pendant 120 heures, 150 ccm. de toluène contenant quatre grammes de soufre, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. En même temps un courant de gaz carbonique fut dirigé à travers ce ballon pour enlever l'hydrogène sulfuré, qui pouvait se développer, et le sulfhydrate de benzyle non-condensé; de ce ballon-ci le courant de gaz carbonique fut dirigé dans une solution alcoolique d'acétate de plomb. Il est vrai que des quantités évidentes de sulfure de plomb se précipitaient, mais il ne se formait pas trace de mercaptide jaune de plomb. La solution toluénique ainsi que le dépôt cristallin furent examinés avec soin pour déceler la présence du sulfhydrate de benzyle et de l'aldéhyde thiobenzoïque, mais malgré les réactions très sensibles qui existent pour découvrir ces corps, il était impossible de les démontrer. Le seul produit que nous avons pu isoler de la solution toluénique, c'était le stilbène; son point de fusion était de 124° C. Par l'addition de brome en solution éthérique le bromure de stilbène, fusible à 235°—236° C, fut préparé pour caractériser cet hydrocarbure. Ce résultat nous donna le droit de supposer que le stilbène se produit plus simple-

---

[1]) Baumann et Klett. Ber. D. Chem. Ges. Tome 24, pag. 3307.

Digitized by Google

ment que nous ne nous y étions attendus d'abord. Cette réaction peut se traduire par l'équation suivante:

$$2\,C_6H_5CH_3 + 2\,S = C_6H_5CH : CHC_6H_5 + 2\,H_2S.$$

Le thionessale, trouvé par les expériences provisoires, devait alors sa naissance à l'action du soufre sur le stilbène formé, action qui a déjà lieu à une température de 250° C. comme M. M. Baumann et Klett l'ont démontré. Ensuite nous avons chauffé du toluène avec du soufre dans des tubes scellés à une température de 200° C. pendant plus d'une centaine d'heures. Comme seul produit cristallisé nous avons obtenu le stilbène en quantités abondantes. Ce composé, parfaitement purifié, fut identifié par son point de fusion et par la préparation du bromure de stilbène. En tenant compte des résultats que donne l'action du soufre sur le xylène, et qui sont mentionnés ci-dessous, il était possible que le premier produit ne fût pas le stilbène, mais que le dibenzyle fonctionnait comme produit intermédiaire, et qu'il se formait en vertu de l'équation suivante:

$$2\,C_6H_5CH_3 + S = C_6H_5CH_2 \,.\, CH_2C_6H_5 + H_2S.$$

Nous avons tâché d'isoler ce composé, mais sans succès. M. Radziszewski a publié une note [1]) sur la transformation du dibenzyle en stilbène par le soufre; les expériences spéciales, que nous avons faites, prouvèrent que cette réaction a déjà lieu à une température de 200° C. en chauffant le dibenzyle, dissous dans du benzène, avec du soufre. En même temps il fut démontré que rien ne se passe quand on répète ces expériences à une température de 140°—145° C., les autres circonstances restant les mêmes. En chauffant le soufre avec le toluène dans un tube scellé à 140° C. pendant une semaine, le seul composé formé était le stilbène, accompagné naturellement de l'hydrogène sulfuré. Ces résultats justifiaient enfin la supposition que l'action

---

[1]) Ber. D. Chem. Ges. Tome 8, pag. 758.

Digitized by Google

sur le toluène a lieu de cette manière, que deux atomes d'hydrogène sont soustraits directement à chaque molécule de toluène et que deux restes $C_6H_5CH =$, ainsi formés, se joignent et donnent le stilbène.

L'action du soufre sur le paraxylène. Quand on porte à l'ébullition une solution de soufre dans le paraxylène, on obtient un dégagement d'hydrogène sulfuré beaucoup plus abondant, que quand il s'agit d'une solution toluénique. Comme dans les recherches sur le toluène, le gaz dégagé fut dirigé par un courant de gaz carbonique dans une solution alcoolique d'acétate de plomb. Cette fois, après avoir chauffé une heure et demie, un précipité de 16 milligrammes de sulfure de plomb fut obtenu, correspondant à 2,1 milligrammes de soufre, mais ni dans ce précipité, ni dans la solution xylénique, la moindre trace d'un mercaptan pourvait être observée. Puis nous traitâmes le soufre, dissous dans le paraxylène, comme dans les expériences avec le soufre et le toluène. Des tubes scellés, contenant chacun un gramme de soufre et environ trente ccm. de cet hydrocarbure, furent chauffés à 200°—210° C. pendant 120 à 160 heures. En les ouvrant un fort dégagement d'hydrogène sulfuré eut lieu, et après avoir distillé le xylène de la liqueur, recueillie de ces tubes, il résultait une masse solide, se composant évidemment de soufre et d'un hydrocarbure cristallisé. Pour éloigner le soufre autant que possible, l'hydrocarbure fut dissous dans l'éther, on filtra et puis on distilla le dissolvant. Par une cristallisation dans de l'alcool un produit pur fut obtenu. Ce corps était fusible à 81°—82° C.; deux déterminations du poids moléculaire par l'abaissement du point de congélation d'une solution benzénique donnèrent pour ce composé les nombres 200 et 205; il restait inaltéré en le chauffant en tube scellé avec une solution concentrée d'acide iodhydrique; en solution éthérique un composé bromé ne se formait pas; un examen plus détaillé montra, que cet hydrocarbure est tout à fait identique au

Digitized by Google

p.p. diméthyldibenzyle: p. p. $CH_3 . C_6H_4 . CH_2 . CH_2 . C_6H_4 . CH_3$ préparé par M. M. Moritz et Wolffenstein [1]) par l'oxydation du paraxylène avec le persulfate de potassium.

Ce résultat, qui n'est pas conforme à celui de l'action du soufre sur le toluène, nous força à répéter l'expérience. Cette fois un corps cristallisé se produisit qui, différent de celui que nous avions obtenu la première fois, était un mélange de deux hydrocarbures. Ce mélange fut porté à l'ébullition dans une solution de sulfite de soude neutre pour éloigner parfaitement le soufre; puis il fut dissous dans l'éther; après distillation de celui-ci le résidu fut traité avec de l'alcool froid. De ce dissolvant on obtint encore le p. p. diméthyldibenzyle, fusible à 81°—82° C. après avoir été recristallisé plusieurs fois. Le résidu, insoluble dans l'alcool froid, fut traité avec de l'alcool bouillant; après deux ou trois cristallisations le produit était pur; il avait le point de fusion de 176°—177° C., il se transforme en composé bromé en ajoutant du brome à sa solution éthérique. Ce composé, fusible à 208° C., était le bromure du p. p. diméthylstilbène [2]). Le second hydrocarbure était donc identique avec le p. p. diméthylstilbène, préparé ainsi que son bromure pour la première fois par M. M. Goldschmidt et Hepp [2]).

Ces résultats différents furent la source de nouvelles recherches pour en trouver la cause. La seule différence entre ces deux expériences était, autant que nous pouvions l'observer, que la première fois les tubes avaient été chauffés sans intervalle, tandis que la seconde fois ils furent ouverts à plusieurs reprises pour laisser échapper l'hydrogène sulfuré qui prenait naissance en grandes quantités. La température était de 200° à 210° C.; celle-ci, aussi bien que la durée de l'échauffement, était la même dans les deux cas. Il était donc possible, que primitivement le p. p. diméthylstilbène

---

[1]) Ber. D. Chem. Ges. Tome 32, pag. 2531.

[2]) Ber. D. Chem. Ges. Tome 6, pag. 1504.

Digitized by Google

s'était produit, tandis que la première fois ce composé pourrait avoir été réduit en p. p. diméthyldibenzyle par l'hydrogène sulfuré, lequel se forme en même temps et ne fut pas éloigné. Dans la seconde expérience cette réduction pouvait seulement avoir lieu en partie, l'hydrogène sulfuré étant éloigné de temps en temps, et un mélange des deux hydrocarbures sus-dits devait se former. Pour vérifier cette explication une solution benzénique du p. p. diméthylstilbène, saturée d'hydrogène sulfuré, fut introduite dans des tubes; ensuite on déplaça également l'air par ce gaz et, après avoir scellé ces tubes, on les chauffa à une température de 200° C. pendant 40 heures. On obtint de cette manière une masse, qui contenait avec du p. p. diméthylstilbène inaltéré le p. p. diméthyldibenzyle, qui fut identifié par son point de fusion. Dans les circonstances données la réduction du stilbène diméthylé pouvait donc avoir lieu.

Puis le diméthyldibenzyle en solution benzénique fut introduit avec du soufre dans un autre tube et chauffé à 200° C. pendant 40 heures. Le p. p. diméthylstilbène en résultait. Quoique dans des quantités qui n'étaient pas aussi grandes, qu'une purification parfaite fût possible, en tout cas un hydrocarbure fut obtenu, qui était fusible entre 140° et 150° C., et se combinait avec du brome en donnant un produit avec le point de fusion de 185°—192° C., tandis que le bromure de p. p. diméthylstilbène à l'état pur fond à 208° C. Il est donc très probable, que le stilbène se forme primairement et que le dibenzyle prend naissance par une action secondaire. Cependant une certitude absolue ne pouvait pas être obtenue.

En chauffant de nouveau le paraxylène avec le soufre dans des tubes scellés, qui furent ouverts de temps en temps, des quantités inégales du dibenzyle et du stilbène furent obtenues, mais jamais le résultat de nos premières expériences (la naissance exclusive du dibenzyle) ne se répéta.

Avant de terminer ce chapitre n'oublions pas de mentionner, que le p. p. diméthylstilbène se présente en deux

Digitized by Google

modifications. Généralement il se dépose en forme de gros cristaux, parfois néanmoins le produit consiste en lamelles très minces, à l'éclat soyeux et montrant une fluorescence violette. En recristallisant ces deux modifications dans l'alcool elles restaient inaltérées, pourtant nous avons réussi une fois, après plusieurs expériences manquées, de transformer la modification en gros cristaux dans l'autre forme, en l'amorçant d'un cristal soyeux. Les points de fusion des deux formes étaient identiques; il n'y avait pas de différence non plus entre les composés bromés, qui se produisent en ajoutant du brome aux solutions éthériques. Enfin pour décider s'il s'agissait ici d'une stéréoisomérie, nous avons fait des déterminations de la solubilité des deux modifications dans l'alcool absolu à une température de 25° C. Pour tous deux les mêmes nombres résultaient. Dans 100 parties de l'alcool seulement 0,21 parties des deux formes se dissolvaient [1]). Malgré la différence d'aspect, qui ne changeait non plus dans ces déterminations de la solubilité, une stéréoisomerie devient très improbable par ces résultats.

L'action du soufre sur le métaxylène. En portant à l'ébullition une solution de soufre dans le métaxylène, nous observâmes non seulement un dégagement d'hydrogène sulfuré beaucoup plus faible que pour le paraxylène, mais la quantité de ce gaz était aussi beaucoup plus petite que celle, développée par l'action du soufre sur le toluène bouillant. Aussi cette fois, comme dans les recherches sur le toluène et le paraxylène, nous ne trouvâmes pas trace d'un mercaptan. Puis nous introduisîmes du soufre et du métaxylène dans des tubes, qui furent chauffés, après être scellés, pendant soixante-dix heures à une tem-

[1]) M. Elbs, dans le Journal für Practische Chemie, Tome **39**, pag. 299 et Tome **47**, pag. 46, donne pour la solubilité du p. p. diméthylstilbène dans l'alcool à la température ordinaire 0,76 pour 100 parties du dissolvant.

Digitized by Google

pérature de 200° C. Le soufre avait alors entièrement disparu et en ouvrant les tubes un dégagement formidable du gaz sulfhydrique eut lieu. Nous distillâmes le xylène de la liqueur obtenue; il resta un produit liquide, qu'il était impossible de faire cristalliser et dont le soufre fut enlevé par une solution aqueuse de sulfite neutre de soude. En supposant qu'une réaction eût lieu, analogue à celle qui se passe avec le paraxylène, le m. m. diméthyldibenzyle et le m. m. diméthylstilbène pouvaient avoir pris naissance. Le premier composé est un liquide, comme M. Vollrath [1]) et M. M. Moritz et Wolffenstein [2]) l'ont démontré; le m. m. diméthylstilbène n'est pas encore connu, mais il est très probablement une matière cristallisée. Pourtant nous n'avons pas réussi à séparer ces deux hydrocarbures, ni par une distillation dans un courant de vapeur d'eau, ni par une distillation fractionnée à pression atmosphérique ou réduite, ni en traitant ce mélange par des dissolvants. Cependant la présence du dérivé stilbénique se trahit très vite en ajoutant du brome à la solution éthérique et refroidie de ce mélange d'hydrocarbures. En continuant d'ajouter le brome, jusqu'à ce qu'il y avait un petit excès de cet halogène, un produit bromé cristallisa en quantités abondantes. Il fut recristallisé dans le xylène; il était alors fusible à 167°—168° C. Le dosage du brome d'après Carius donna 44,02 %, tandis que le calcul demande 43,50 % pour le bromure du diméthylstilbène.

Pour préparer l'hydrocarbure même nous nous servimes de ce bromure. Ce composé, dissous dans le xylène, fut chauffé pendant six heures avec de l'argent moléculaire ou du fil de sodium dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Le xylène fut distillé ensuite; le résidu liquide cristallisait en le refroidissant. Par une recristallisation dans l'alcool le produit se laisse purifier aisément; il fond à 55°—56° C.

---

[1]) Zeitschrift für Chemie. 1866, pag. 489.

[2]) Ber. D. Chem. Ges. Tome 32, pag. 2532.

Digitized by Google

L'analyse [1]) donna les résultats suivants:

Trouvé: C 92.19 %, H 7.91 %; Calculé pour $C_{16}H_{16}$: C 92.30 %, H 7.70 %.

En ajoutant du brome à la solution éthérique il se précipitait immédiatement le bromure de m. m. diméthylstilbène, fusible à 167°—168° C. et décrit ci-dessus, ce qui démontre que cet hydrocarbure est en effet le m. m. diméthylstilbène.

Il restait encore la liqueur éthérique, dans laquelle le bromure de diméthylstilbène avait été précipité par le brome; elle devait tenir en dissolution le diméthyldibenzyle que nous supposâmes avoir été le dissolvant pour le dérivé stilbénique, après avoir distillé le métaxylène. Cette solution éthérique fut agitée avec de la potasse caustique pour éloigner le brome et l'éther ensuite chassé. En distillant le résidu huileux un dégagement d'acide bromhydrique eut lieu, résultant de la décomposition de produits bromés. On traita de nouveau le distillatum avec de la potasse caustique pour le débarrasser des vapeurs acides. On redistilla la liqueur, mais le produit, bouillant entre 298° et 302° C., n'était pas encore libre de brome. Pour enlever tout à fait cet halogène il fallut chauffer l'huile à l'ébullition dans une solution toluénique avec du fil de sodium pendant trois heures. Ainsi il résultait un liquide, incolore, bouillant à 298° C., dont l'analyse donna les résultats suivants:

Trouvé: C 91.38 %, H 8.64 %; Calculé pour $C_{16}H_{18}$: C 91.43 %, H 8 57 %.

Deux déterminations de son poids moléculaire par l'abaissement du point de congélation de la solution benzénique donnèrent les nombres 201 et 199; la théorie demande 210. Toutes nos observations correspondent avec celles qui ont été publiées par M. Vollrath et M. M. Moritz et Wolffenstein par rapport au m. m. diméthyldibenzyle. Seulement nous trouvâmes deux degrés de plus pour le point d'ébullition.

[1]) Cet hydrocarbure est très difficile à analyser; on obtient seulement de bons résultats, quand on mêle bien ce corps avec le chromate de plomb et le bichromate de potassium.

Digitized by Google

Il résulte donc que le métaxylène produit, en le traitant avec le soufre, aussi bien le stilbène que le dibenzyle.

Pour décider si dans ce cas aussi le stilbène était le produit primaire, nous chauffâmes le m. m. diméthyldibenzyle avec le soufre au réfrigérant à reflux, sans y ajouter de dissolvant. L'examen des produits de la réaction ne donna pas de résultat. En solution éthérique il était impossible de former la moindre trace du bromure si caractéristique de ce stilbène. Même sous le microscope nous ne réussîmes pas à faire paraître ce composé.

Ainsi la conclusion nous semble justifiée, qu'en effet par l'action du soufre sur le métaxylène le stilbène se forme très probablement comme produit primaire, tandis que le dibenzyle prend naissance secondairement par la réduction à l'aide de l'hydrogène sulfuré.

Il nous semble, que les résultats obtenus confirment l'hypothèse, prononcée par M. M. Aronstein et Meihuizen dans leur traité sur le poids moléculaire du soufre. La moindre action du soufre sur le toluène et le xylène doit produire une déviation du poids moléculaire dans la direction, trouvée par ces auteurs. Une molécule de soufre donne lieu à la naissance de huit molécules d'hydrogène sulfuré et de quatre molécules de stilbène. Même si l'on prend en considération que l'hydrogène sulfuré est volatil, et qu'il se dégage pour la plus grande partie en portant l'hydrocarbure à l'ébullition, l'accroissement du nombre des molécules formées par cette action est assez grand pour expliquer cette déviation; cependant cette action est très modérée à la température atteinte dans nos expériences. Aussi l'observation, que cette déviation est plus grande en faisant usage du toluène que du métaxylène comme dissolvant, correspond au fait, que

Digitized by Google

le développement de l'hydrogène sulfuré est plus énergique dans le premier cas que dans le second.

Les expériences sur l'action du soufre sur le paraxylène ont été faites, non seulement parce qu'elles devaient suivre celles de M. M. Aronstein et Meihuizen (nous n'étions pas sûrs que le métaxylène, qui avait servi aux recherches de ces auteurs, avait été tout à fait libre de paraxylène), mais aussi pour mieux éclaircir le mécanisme du procès et surtout pour obtenir une plus grande certitude sur la formation primaire du stilbène et la formation secondaire du dibenzyle.

Delft, Octobre 1902. *Laboratoire de Chimie de l'Ecole Polytechnique.*

Digitized by Google

Sur la transparence des milieux troubles aux rayons X,

PAR *M.* W. SPRING.

On sait que les milieux troubles formés de particules si fines qu'ils ne se clarifient plus par le repos, agissent d'une manière particulière sur les rayons lumineux qui les pénètrent. Ils réfléchissent, ou éteignent, en très-grande partie, les rayons de courte longueur d'onde, tandis qu'ils laissent passer plus facilement les rayons jaunes ou rouges. Des milieux de cette espèce s'illuminent en blanc bleuâtre dans la région d'entrée de la lumière solaire ou de la lumière électrique, tandis que les parties plus éloignées de la source lumineuse deviennent jaunes, orangées, ou finalement rouges, à une distance suffisamment grande. La lumière transmise par le trouble est également jaune, orangée, ou rouge, suivant l'épaisseur du milieu. L'examen photographique qui a été fait de la lumière transmise, a montré qu'un milieu trouble est pour ainsi dire opaque aux rayons actiniques. On peut donc dire qu'un tel milieu fait un partage entre les rayons des extrémités du spectre; il laisse passer les uns et non les autres.

Je me suis proposé de vérifier si les milieux troubles exercent aussi une action sur les rayons X. Le point de départ de cet essai se trouve dans cette circonstance, que l'on n'est pas encore complètement d'accord sur la nature de ces rayons. Plusieurs physiciens les regardent encore comme

Digitized by Google

de la lumière, c'est à dire comme le résultat de vibrations transversales extrêmement courtes; d'autres supposent qu'ils sont la manifestation de vibrations longitudinales du milieu éthéré et d'autres, enfin, ne sont pas éloignés de les rattacher à la conception moderne de l'électricité.

Il pouvait paraître que si ces rayons subissaient une absorption plus ou moins grande dans un milieu trouble, c'est qu'ils participeraient plutôt de la nature de la lumière. Je n'ignore pas que l'on peut objecter à cette manière de voir que les rayons X n'ayant ni la propriété de se réfléchir ni celle de se réfracter dans les conditions ordinaires, on ne doit pas s'attendre à ce qu'un milieu trouble soit un obstacle pour eux. Mais il y a lieu de remarquer que la lumière ne se comporte pas toujours non plus, dans un milieu trouble, comme la théorie le demande. Un milieu tenant des particules très-petites en suspension ne devrait par laisser passer de la lumière en ligne droite [1]; il devrait diffuser la lumière au point d'altérer l'image des contours des objets vus par transparence. Il en est autrement en fait, aussi a-t-on regardé les formules de l'optique comme ne s'appliquant pas aux cas où le milieu trouble est très fin. Cela étant, il n'est pas sans raison de s'assurer si les milieux troubles ne se comporteraient pas d'une manière particulière vis à vis des rayons X?

Une autre circonstance, au surplus, justifiait cette vérification. Roentgen avait observé que les poudres des corps solides laissaient passer les rayons X, tandis que O. Zoth [2]) constata, plus tard, qu'une poudre est en réalité un peu moins transparente qu'un solide compact de même matière et de même épaisseur. Il se pouvait donc que des troubles extrêmement fins rendissent cette différence plus sensible.

D'autre part, les travaux de A. Sella et de Z. Majorana [3])

[1]) Voir Clausius, Annales de Poggendorff T. 74 p.p. 161—188.

[2]) Wiedemann, Annalen T. 58 p. 344 et s.

[3]) Rend: Lincei (5) p. 116—118.

Digitized by Google

ont montré que les rayons X sont nettement réfléchis par des lames métalliques, contrairement à ce qu'on avait cru d'abord.

Enfin, la solution du problème posé peut ne pas être sans intérêt pour une question spéciale de géophysique. On s'est demandé déjà, si le soleil nous envoie des rayons X et même si l'éclair en émet? La réponse a été négative; mais on reconnaîtra que celle-ci ne peut avoir une valeur absolue que si l'air, qui est un milieu trouble, n'absorbe pas les rayons X.

Voici comment j'ai cru pouvoir résoudre le problème.

Quatre liquides troubles, ou solutions colloïdales, ont servi aux observations.

1°. de l'eau troublée par une solution de mastic dans l'alcool; elle contenait 0,0145 % de mastic;

2°. une solution colloïdale de soufre [1]), formée par la réaction de SO_2 et H_2S dans l'eau. Le liquide renfermait nécessairement de l'acide tétrathionique et contenait environ 0,4 % de soufre libre;

3°. une solution colloïdale d'or, obtenue par la pulvérisation de l'or dans l'eau, par l'arc voltaïque, selon la méthode de Bredig. Elle contenait 0,0374 % d'or.

4°. une solution colloïdale de platine, obtenue par le même procédé; elle renfermait 0,0344 % de métal.

J'ai comparé alors la transparence d'une couche donnée de chacun de ces liquides, aux rayons X, avec une égale épaisseur d'eau pure. Pour tenir compte, en outre, de l'opacité propre de la matière troublante si celle-ci avait été sous la forme compacte, j'ai étalé sur la paroi de bout de l'auge dans laquelle se trouvait l'eau pure, une quantité de matière compacte, égale à celle qui se trouvait à l'état

---

[1]) Le soufre a été choisi parce que. d'après E. Sehrwald, cet élément serait assez opaque aux rayons X (Naturw: Rundschau, T. XI p. 503).

Digitized by Google

colloïdal dans le volume employé. A cette fin, il suffit d'évaporer un volume de solution colloïdale égal à celui qui sera en service et d'appliquer le résidu encore humide sur la face de l'auge, pour le laisser finalement se dessécher sur place. A l'aide d'un corps dur on rétablit la compacité dans le cas de l'or, du platine, et même du soufre; pour le mastic, il suffit de laisser tomber quelques gouttes d'alcool sur la substance et de laisser ensuite évaporer le liquide.

Les auges étaient en verre; elles avaient 36 c.m. de long, 6 de large et 7 de profondeur. Les parois des bouts, toutefois, n'étaient pas en verre, mais en micas, afin que les rayons X les traversent plus facilement. Sous cette épaisseur de 36 c.m. les quatre liquides troubles ne laissaient passer aucun rayon actinique, ainsi qu'un essai photographique, dans les conditions ordinaires d'éclairage, l'a montré.

L'auge contenant le liquide trouble et l'auge témoin contenant l'eau pure avec le complément de substance compacte, ont été placées parallèlement, l'une à côté de l'autre, entre l'ampoule qui donnait les rayons X et une lame épaisse de plomb dans laquelle se trouvait pratiquée une fenêtre. Les rayons X traversaient, de la sorte, les deux auges suivant leur axe pour passer par la fenêtre. Sur celle-ci se trouvait appliquée la plaque photographique. Une boîte de plomb la protégeait, en outre de sa couverture de papier noir, contre tout effet latéral.

La longueur de l'étincelle de la bobine d'induction était de 9 centimètres. La durée de chaque essai a été de 30 minutes.

Dans ces conditions on pouvait se renseigner sur la transparence ou l'opacité des milieux troubles aux rayons X, parce que tout était égal pour le milieu à examiner aussi bien que pour celui qui devait servir de terme de comparaison.

Le résultat peut s'exprimer eu un mot: il a été négatif dans tous les cas. Les milieux troubles employés, bien que

Digitized by Google

formés, hormis un, de substances que l'on sait être opaques aux rayons X sous une certaine épaisseur, les ont laissé passer ni plus ni moins facilement que l'eau avec la pellicule de substance compacte. Le trouble de mastic seul a permis de constater, peut-être, une différence de transparence, mais dans un sens opposé à celui qu'on aurait pu penser. Les trois essais qui ont été faits, ont donné une ombre un peu moins forte sous le trouble que sous l'eau claire, comme si le milieu trouble avait été plus transparent. Je mentionne le fait puisqu'il s'est marqué. mais il se peut qu'il soit accidentel.

On doit conclure de ces résultats négatifs que les rayons X ne se modifient pas dans leur passage à travers un milieu trouble; leur action sur la plaque photographique, tout au moins, n'est pas affaiblie. L'explication que l'on a cru pouvoir donner de leur faculté actinique, quand on a dit qu'ils se transformaient probablement en rayons chimiques dans la plaque photographique, ne peut, en aucun cas, signifier que la plaque agirait comme un milieu trouble.

Liège, Novembre 1902. *Institut de Chimie générale.*

Digitized by Google

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

A.

Page

ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.). Voir: BRUYN (C. A. LOBRY DE) et ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.).

ARONSTEIN (L.) et NIEROP (A. S. VAN). De l'action du soufre sur le toluène et le xylène. 448

B.

BEHRENS (H.). Sur la détermination des principales impuretés de l'anthracène. 252

BLANKSMA (J. J.). Sur le tétranitrophénol, le pentanitrophénol et la pentanitrophénylnitramine 254

—— Sur la bromation et la nitration de quelques dérivés de la méthyl- et de l'éthylaniline. 269

—— Sur quelques dérivés du chlorodinitrobenzène 1 . 3 . 4. . 321

—— Sur l'influence du groupe CH_3 sur la substitution dans le noyau benzénique 327

—— Sur la transposition intramoléculaire chez les halogène-acétanilides et sa vitesse I 366

—— Sur la bromation et la nitration de quelques dérivés de la méthyl- et de l'éthylaniline. 413

—— Sur le dichlorodinitrobenzène 1 . 2 . 4 . 5 et quelques-uns de ses dérivés. 419

—— Sur la constitution de l'oxyéthylchloronitrobenzonitrile de M. Van Heteren 424

—— Sur la bromation et la nitration de quelques dérivés de la benzylaniline 428

Digitized by Google

Page.

BLANKSMA (J. J.) et TERWOGT (P. C. E. MEERUM). Sur quelques dérivés du dichlorodinitrobenzène 1 . 3 . 4 . 6 286
BRAAKE (B. H. I. TER). L'anaéropolarimétrie 155
—— L'action de l'eau sur le mono-sodium et le mono-potassium tartrate d'éthyle. 186
BREMER (G. I. W.). La densité et la dilatation par la chaleur des solutions de chlorure de magnésium 59
BRUYN (C. A. LOBRY DE) et ALBERDA VAN EKENSTEIN (W). Dérivés formaliques ou méthyléniques des oxyacides II. . . 310

C.

CHARANTE (J. MOLL VAN). Sur le dosage de méthoxyle avec le liquide laveur de M. Georg Gregor 38
—— Sur les dérivés acétyliques des deux méthylglycosides et sur l'acétobromglucose 42

D.

DALLE (P.). Sur le triméthylène-carbinol et ses dérivés 123
DORP (W. A. VAN). Voir: HOOGEWERF (S.) et DORP (W. A. VAN).
DUGUET. Sur quelques sulfamides et sulfanilides de la série aliphatique 75

F.

FRANCHIMONT (A. P. N.) et LUBLIN (A.). Sur les nitramino-alcools 45

H.

HENRY (LOUIS). Sur le nitrile adipique. 1
HOLLEMAN (A. F.). Quelques observations sur l'acide chloro-amidobenzoïque ($CO_2H : Cl : AzH_2 = 1 : 2 : 3$) 56
—— et WILHELMI (G.). Sur la préparation des dinitrophénols et des dinitranisols, et sur quelques-unes de leurs propriétés physiques 432
HOOGEWERFF (S.) et DORP (W. A. VAN). Sur l'α-phénylphtalimide de M.M. Kuhara et Fukui 339
—— Sur quelques produits d'addition de divers acides . . . 349

Digitized by Google

Page.

J.

JONG (A. W. K. DE). L'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide pyruvique 191
—— L'action de l'acide sulfhydrique sur l'acide pyruvique . . 295
—— Les transformations des sels de l'acide pyruvique . . . 299

L.

LUBLIN (A.). Voir: FRANCHIMONT (A. P. N.) et LUBLIN (A.).

M.

MONTAGNE (P. J.). Sur les transpositions atomiques intramoléculaires (premier mémoire). Transposition atomique intramoléculaire chez les dicétones aromatiques α 6
—— Sur les transpositions atomiques intramoléculaires (deuxième mémoire). Transposition atomique intramoléculaire chez les α glycols aromatiques. 30
—— L'action de l'acide azotique réel sur les amides aromatiques di-orthosubstituées 376
MOUSSET (THÉOPHILE). Recherches sur les dérivés nitrés aliphatiques 95

N.

NIEROP (A. S. VAN). Voir: ARONSTEIN (L.) et NIEROP (A. S. VAN).

R.

RINGER (W. E.). Sur la nature du dérivé diformalique inactif de l'acide tartrique racémique. 374

S.

SLEEN (G. VAN DER). L'acide vinylglycolique (buténolique 1 . 3) et ses transformations 209
SPRING (W.). Rectification 294
—— Sur la transparence des milieux troubles aux rayons X . 460
STORTENBEKER (W.). Sur les sulfates thalleux 87
—— Sur les sulfates de potassium 399

Digitized by Google

Page

T.

TERWOGT (P. C. E. MEERUM). Voir: BLANKSMA (J. J.) et TERWOGT (P. C. E. MEERUM).

TYMSTRA (S.). Sur le m. chloro- et m. bromotrinitrophénol (acide picrique m. chloré et m. bromé). 292

W.

WILHELMY (G.). Voir: HOLLEMAN (A. F.) et WILHELMY (G.).

Digitized by Google

469

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

A.

Acide chloro-amidobenzoïque. $C_7H_6O_2AzCl$. Quelques observations sur l'acide chloro-amidobenzoïque ($CO_2H : Cl : AzH_2 = 1 : 2 : 3$). A. F. Holleman. 56—58.

Acide pyruvique. $C_3H_4O_3$. L'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide pyruvique (deuxième mémoire). A. W. K. de Jong. 191—208.

[Quelques sels de l'$\alpha . \gamma$. lactone de l'acide α-céto-γ-oxybutane-$\alpha . \gamma$-dicarbonique, 191. Quelques sels de l'acide α-céto-γ-oxybutane-$\alpha . \gamma$-dicarbonique, 192. Décomposition des sels neutres par les alcalis, 195. Action de l'acide chlorhydrique sur la lactone, 198. Action du brome sur la lactone, 200. Acide α-céto-β-bromo-β-butène $\alpha . \gamma$-dicarbonique, 203.]

—— L'action de l'acide sulfhydrique sur l'acide pyruvique. A. W. K. de Jong. 295—298.

—— Les transformations des sels de l'acide pyruvique [deuxième mémoire]. A. W. K. de Jong. 299—309.

[Formation du parapyruvate de baryte, 299. Formation du métapyruvate de baryte, 301. Sel de baryte gommeux de Berzélius, 303. Sel de plomb de l'acide pyruvique, 307.]

Acide tartrique. $C_4H_6O_6$. L'action de l'eau sur le monosodium- et le monopotassium-tartrate d'éthyle. B. H. J. ter Braake. 186—190.

Acide tartrique racémique. $C_4H_6O_6$. Sur la nature du dérivé

Digitized by Google

diformalique inactif de l'acide tartrique racémique. W. E. Ringer. 374—375.

Acide vinylglycolique. $C_4H_6O_3$. L'acide vinylglycolique (buténolique 1.3) et ses transformations. G. van der Sleen. 209—251.

[Introduction, 209. Préparation de l'acroléine et du nitrile de l'acide vinylglycolique, 211. Ether éthylique de l'acide vinylglycolique, 216. Amide, 217. Acide vinylglycolique, 222. Action des acides et des alcalis; acide propionylformique, 231.]

Acides organiques. Sur quelques produits d'addition de divers acides. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. 349—365.

Amides aromatiques. L'action de l'acide azotique réel sur les amides aromatiques diorthosubstituées. P. J. Montagne. 376—398.

[Introduction, 376. Préparation de l'acide 2.4.6. trinitrobenzoïque et de ses dérivés, 380. Préparation de l'acide 2.4.6. trichloro.3. nitrobenzoïque et de ses dérivés, 383. Action de l'acide azotique réel sur les amides à la température ordinaire, 393.]

Anaéropolarimétrie. L'anaéropolarimétrie. B. H. I. ter Braake 155—185.

[Introduction, 155. Description des appareils, 158. Mode opératoire, 161. Préparation du tartrate d'éthyle et de l'alcool purs, 164. Détermination du pouvoir rotatoire spécifique, 166. Résultats, 169. Expériences pour résoudre la question, s'il y a formation de stéréoisomères des sodium- et potassium-tartrates d'éthyle en préparant ces corps, 174. Expériences pour déterminer la cause du changement du pouvoir rotatoire avec le temps, 176. Partie théorique, 181. Abrégé des résultats, 184.]

B.

Benzylaniline. $C_{13}H_{13}Az$. Sur la bromation et la nitration de quelques dérivés de la benzylaniline. J. J. Blanksma. 428—431.

C.

Chlorodinitrobenzène. $C_6H_3O_4Az_2Cl$. Sur quelques dérivés du chlorodinitrobenzène 1.3.4. J. J Blanksma. 321—326.

[Ethers méthylique et éthylique du chloronitrophénol (5.2.1), 321. Ethers mono- et diméthylique de la nitrorésorcine (1.2.4), 322. Oxyméthylchlorotrinitrobenzène (1.3.2.4.6), 323. Oxymé-

Digitized by Google

thylanilidotrinitrobenzène (1 . 3 . 2 . 4 . 6), 324. Amidoanilidotrinitrobenzène (1 . 3 . 2 . 4 . 6), 325.]

Chlorotrinitrophénol. $C_6H_2O_7Az_3Cl$. Sur le m . chloro- et m . bromotrinitrophénol (acide picrique m . chloré et m . bromé). S. Tymstra. 292—293.

Chlorure de magnésium. La densité et la dilatation par la chaleur des solutions de chlorure de magnésium. G. I. W. Bremer. 59—74.

D.

Dichlorodinitrobenzène. $C_6H_2O_4Az_2Cl_2$. Sur quelques dérivés du dichlorodinitrobenzène 1 . 3 . 4 . 6. J. J. Blanksma et P. C. E. Meerum Terwogt. 286—291.

[Préparation, 286. Ether diéthylique et éther diméthylique de la dinitrorésorcine, 287 et 288. Dinitrophénylènediamine (4 . 6 . 1 . 3), 288. Dinitrorésorcine (4 . 6 . 1 . 3), 289. Dinitrophénylènediméthyldiamine, 290.]

—— $C_6H_2O_4Az_2Cl_2$. Sur le dichlorodinitrobenzène 1 . 2 . 4 . 5 et quelques-uns de ses dérivés. J. J. Blanksma. 419—423.

Dinitrophénol. $C_6H_4O_5Az_2$. Sur la préparation des dinitrophénols et des dinitranisols, et sur quelques-unes de leurs propriétés physiques. A. F. Holleman et G. Wilhelmy. 432—447.

E.

Ethylaniline. Voir: *Méthylaniline.*

I.

Iodure cuivreux. Rectification. W. Spring. 294.

M.

Méthoxyle. Sur le dosage de méthoxyle avec le liquide laveur de M. Georg Gregor. J. Moll van Charante. 38—41.

Méthylaniline. C_7H_9Az. Sur la bromation et la nitration de quelques dérivés de la méthyl- et de l'éthylaniline. J. J. Blanksma. 269—285; 413—418.

Méthylglucoside. $C_7H_{14}O_6$. Sur les dérivés acétyliques des deux méthylglucosides et sur l'acétobromglucose. J. Moll van Charante. 42—44.

Digitized by Google

N.

Nitramino-alcools. Sur les nitramino-alcools. A. P. N. Franchimont et A. Lublin. 45—55.

[Préparation des oxyéthyluréthanes méthylique et éthylique, 46, du μ-cétotétrahydro-oxazol, 47, du μ-céto-Az-nitrotétrahydro-oxazol, 49, du nitraminoéthanol, 50, du nitro-uréo-éthanol, 52, de la μ-céto-Az-nitropentoxazolidine, 55.

Nitrile adipique. $C_6H_8Az_2$. Sur le nitrile adipique. L. Henry. 1—5.

[Préparation, 2. Propriétés, 3.]

Nitropentane. $C_5H_{11}O_2Az$. Sur quelques dérivés du nitro-isopentane primaire. T. Mousset. 95—121.

[Introduction, 95. Préparation du nitro-isopentane primaire, 96. Nitro-isohexanol primaire, 99. Isohexanolamine 1 . 2, 102. Chloro-nitro-isohexane 1 . 2, 105. Isohexanolamine primaire, 107. Isopropylglycol isobutylénique mononitré, 109. 3 . nitroisoheptanol, 110. Chloronitroisopentane, 113. Bromonitroisopentane, 114. Chloronitro-isohexanol primaire, 115. Bromo-nitroisohexanol primaire, 116. Amylamine, 118.]

O.

Oxyacides. Dérivés formaliques ou méthyléniques des oxyacides. C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein. 310—320.

[Acide d . tartrique et ses isomères, 311. Acide malique, 315. Acide saccharique, 316. Acide phénylglycolique, 316. Acide trichlorolactique, 317 Acides α et β oxybutyrique, 318. Acide α-oxyisobutyrique, 318. Acide mucique, 319.]

Oxyéthylchloronitrobenzonitrile. $C_9H_7O_3Az_2Cl$. Sur la constitution de l'oxyéthylchloronitrobenzonitrile de M. van Heteren. J. J. Blanksma. 424—427.

P.

Phtalphénylisoimide. $C_{14}H_{10}O_2Az$. Sur l'α. phénylphtalimide de M.M. Kuhara et Fukui. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. 339—348.

[Démonstration que le corps, préparé par Kuhara en Fukui, et auquel ils donnent la formule de la phtalimide dissymétrique, ne saurait avoir cette constitution.]

Digitized by Google

S.

Sulfamides. Sur quelques sulfamides et sulfanilides de la série aliphatique. Duguet. 75—86.

[Introduction, 75. Chlorure propylsulfonique, 77. Propylsulfamide, 78. Propylsulfanilide, 79. Chlorure isobutylsulfonique, 80. Chlorure isoamylsulfonique, 80. Isobutylsulfamide, 81. Isobutylsulfanilide, 81. Isoamylsulfamide, 82. Isoamylsulfanilide, 82. Conclusions, 82.]

Sulfanilides. Voir: *Sulfamides.*

Sulfate de potassium. Sur les sulfates de potassium. W. Stortenbeker. 399—411.

[Préparation de $K_2SO_4 . KHSO_4$, de $K_2SO_4 . 3 KHSO_4$, de $K_2SO_4 . 6 KHSO_4$ et de $K_2SO_4 . (H_2SO_4)_3 . 1^1/_2 H_2O$, 400. Poids spécifiques, 406. Equilibre avec la solution, 407.]

Sulfate de thallium. Sur les sulfates thalleux. W. Stortenbeker. 87—94. [Sulfate neutre Tl_2SO_4, 87. Sulfate acide $Tl_3H(SO_4)_2$, 88. Sulfate acide $TlHSO_4$, 90. Calcination des sulfates, 92.]

T.

Toluène. C_7H_8. De l'action du soufre sur le toluène et le xylène. L. Aronstein et A. S. van Nierop. 448—459.

Transparence. Sur la transparence des milieux troubles aux rayons X. W. Spring. 460—464.

Transposition intramoléculaire. Sur les transpositions atomiques intramoléculaires. Transposition atomique intramoléculaire chez les dicétones aromatiques. P. J. Montagne. 6—29.

—— Sur les transpositions atomiques intramoléculaires. Transposition atomique intramoléculaire chez les α . glycols aromatiques. P. J. Montagne. 30—37.

—— Sur la transposition intramoléculaire chez les halogène-acétanilides et sa vitesse. J. J. Blanksma. 366—373.

Triméthylène-carbinol. C_4H_8O. Sur le triméthylène-carbinol $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH . CH_2OH$ et ses dérivés. P. Dalle. 123—154.

[Introduction, 123. Nitrile éthyléno-acétique $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH . CAz$, 126. Amine éthylénoéthylique, 127. Triméthylènecarbinol, 129. Chlorure éthyléno-éthylique, 132. Bromure, 133. Iodure, 134.

Digitized by Google

Acétate, 136. Isobutyrate, 136. Ethyléno-acétate d'isobutyle, 137. Ethyléno-acétate éthyléno-éthylique, 137. Chlorure éthyléno-acétique, 138. Ethyléno-acétamide, 139. Addition de HBr au bromure éthyléno-éthylique, 141. Constantes de dissociation électrolytique, 142. Comparaison des dérivés correspondants du méthyltriméthylène et du méthyltétraméthylène, 144. Etude comparative des dérivés $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,C.$ et des dérivés $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,C.$]

Digitized by Google

TABLE DES FORMULES DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

On trouve sous la formule d'un acide ses dérivés, tels que ses sels, l'éther méthylique, le chlorure, l'amide, la méthylamide etc., et de même sous celle d'une aldéhyde sa phénylhydrazone etc.

Groupe C_1.

1 III.

CH_4O_3S. Acide méthylsulfonique. *Duguet*. Amide, 76. Anilide, 76.

Groupe C_2.

2. III.

$C_2H_6O_2Az_2$. Nitraminoéthanol. *A. P. N. Franchimont et A. Lublin*. Préparation et propiétés, 50. Sel mercurique, 51. Sel d'argent, 51.

Groupe C_3.

3. II.

C_3H_4O. Acroléine. *G. van der Sleen*. Préparation, 211.

$C_3H_4O_3$. Acide pyruvique. *A. W. K. de Jong*. Parapyruvate de baryte, 299. Métapyruvate de baryte, 301. Sel de baryte gommeux de Berzélius, 303. Pyruvate de plomb, 307. Combinaison de l'acide pyruvique et du bisulfite d'ammonium, 308. Combinaison du pyruvate d'ammonium et du bisulfite d'ammonium, 308.

Digitized by Google

3. III.

$C_3H_3O_3Cl_3$. Acide trichlorolactique. *C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein.* Combinaison monométhylénique, 317.

$C_3H_4O_4Az_2$. μ-Céto-Az-nitrotétrahydro-oxazol. *A. P. N. Franchimont et A. Lublin.* Préparation et propriétés, 49.

$C_3H_5O_2Az$. μ-Cétotétrahydro-oxazol. *A. P. N. Franchimont et A. Lublin.* Préparation, 47.

$C_3H_7O_4Az_3$. Nitro-uréo-éthanol. *A. P. N. Franchimont et A. Lublin.* Préparation et propriétés, 52.

$C_3H_8O_3S$. Acide propylsulfonique. *Duguet.* Chlorure, 77. Amide, 78. Anilide, 79.

Groupe C_4.

4. II.

$C_4H_6O_2$. Acide éthyléno-acétique. *P. Dalle.* Ether isobutylique, 137. Ether éthyléno-éthylique, 137. Chlorure, 138. Amide, 139. Constante de dissociation électrolytique, 142.

$C_4H_6O_3$. Acide vinylglycolique. *G. van der Sleen.* Préparation, 222. Constante de dissociation électrolytique, 225. Sels, 227. Ether éthylique, 216. Amide, 217. Action des acides et des alcalis, 231.

Acide propionylformique. *G. van der Sleen.* Préparation, 231. Sels, 234. Ether éthylique, 234. Phénylhydrazone, 235. Oxime, 236.

$C_4H_6O_5$. Acide malique. *C A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein.* Combinaison monométhylénique, 315.

$C_4H_6O_6$. Acide tartrique. *B. H. I. ter Braake.* Pouvoir rotatoire spécifique des sodium- et potassium-tartrates d'éthyle, 169. Action de l'eau sur le monosodium- et le monopotassium-tartrate d'éthyle, 186.

Acide d.tartrique. *C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein.* Combinaison diméthylénique, 311. Combinaison monométhylénique, 313.

Acide l.tartrique. *C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein.* Combinaison monométhylénique, 313.

Digitized by Google

Acide racémique. *C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein.* Combinaison monométhylénique, 313. Bis-phénylhydrazide, 312. *W. E. Ringer.* Combinaison diméthylénique, 374.

Acide antitartrique. *C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein.* Combinaison monométhylénique, 313. Bis-phénylhydrazide, 312.

C_4H_7Cl. Chlorure éthyléno-éthylique. *P. Dalle.* Préparation, 132.

C_4H_7Br. Bromure éthyléno-éthylique. *P. Dalle.* Préparation, 133.

C_4H_7I. Iodure éthyléno-éthylique. *P. Dalle.* Préparation, 134.

C_4H_8O. Triméthylène-carbinol. *P. Dalle.* Préparation, 129.

$C_4H_8O_3$ Acide α.oxybutyrique. *C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein.* Combinaison monométhylénique, 318. Phénylhydrazide, 318.

Acide β.oxybutyrique. *C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein.* Combinaison monométhylénique, 318. Phénylhydrazide, 318.

Acide α.oxyisobutyrique. *C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein.* Combinaison monométhylénique, 318. Phénylhydrazide, 318.

C_4H_9Az. Amine éthyléno-éthylique. *P. Dalle.* Préparation, 127. Chlorhydrate, 128. Chloroplatinate, 129. Constante de dissociation électrolytique, 143.

4. III.

C_4H_5OAz. Nitrile de l'acide vinylglycolique. *G. van der Sleen.* Préparation, 212. Acétate, 215.

$C_4H_6O_3Br_2$. Acide γ.β.α.dibromoxybutyrique. *G. van der Sleen.* Préparation 227. Amide, 221.

$C_4H_6O_4Az_2$. μ-Céto-Az-nitropentoxazolidine *A. P. N Franchimont et A Lublin* Préparation, 55.

$C_4H_9O_3Az$. Oxyéthyluréthane méthylique. *A. P. N. Franchimont et A. Lublin.* Préparation et propriétés, 46.

$C_4H_{10}O_3S$. Acide isobutylsulfonique. *Duguet.* Chlorure, 80. Amide, 81. Anilide, 81.

Digitized by Google

Groupe C_5.

5. II.

$C_5H_8O_4$. Acide pyrotartrique. *A. W. K. de Jong*. Formation par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'$\alpha.\gamma$-lactone de l'acide α-céto-γ-oxybutane-$\alpha.\gamma$-dicarbonique, 198.

$C_5H_{13}Az$. Amylamine $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH.CH_2.CH_2.AzH_2$. *T. Mousset*. Préparation, 118.

5. III.

$C_5H_{11}O_2Az$. Nitroisopentane primaire $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH.CH_2.CH_2.AzO_2$. *T. Mousset*. Préparation, 96. Sel sodique, 113.

$C_5H_{11}O_3Az$. Oxyéthyluréthane éthylique. *A. P. N. Franchimont et A. Lublin*. Préparation et propriétés, 48.

$C_5H_{12}O_3S$. Acide isoamylsulfonique. *Duguet*. Chlorure, 80. Amide, 82. Anilide, 82.

5. IV.

$C_5H_{10}O_2AzCl$. Chloronitroisopentane 1.1. *T. Mousset*. Préparation, 113.

$C_5H_{10}O_2AzBr$. Bromonitroisopentane 1.1. *T. Mousset*. Préparation, 114.

Groupe C_6.

6. II.

C_6H_6O. Phénol. *S. Hoogewerff et W. A. van Dorp*. Combinaison avec l'acide phosphorique, 354.

$C_6H_6O_2$. Hydroquinone. *S. Hoogewerff et W. A. van Dorp*. Combinaison avec l'acide phosphorique, 355.

$C_6H_6O_5$. $\alpha.\gamma$-Lactone de l'acide α-céto-γ-oxybutane-$\alpha.\gamma$-dicarbonique. *A. W. K. de Jong*. Sel d'ammonium, 191. Sels d'argent et de potassium, 192. Action de l'acide chlorhydrique sur la lactone, 198. Action du brome, 200.

$C_6H_8O_6$. Acide α-céto-γ-oxybutane-$\alpha.\gamma$-dicarbonique. *A. W. K de Jong*. Sels acides d'ammonium, d'argent et de potassium, 192 et 193. Sels neutres de baryum, de potassium et d'argent, 193 et 194. Décomposition des sels neutres par les alcalis, 195.

Digitized by Google

$C_6H_8Az_2$. Nitrile adipique. *L. Henry*. Préparation et propriétés, 1.

$C_6H_{10}O_2$. Acétate éthyléno-éthylique. *P. Dalle*. Préparation, 136.

$C_6H_{10}O_8$. Acide saccharique. *C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein*. Combinaison diméthylénique, 316.

$C_6H_{10}O_8$. Acide mucique. *C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein*. Combinaisons mono- et diméthylénique, 319 et 320.

6. III.

$C_6HO_{11}Az_5$. Pentanitrophénol. *J. J. Blanksma*. Préparation, 261.

$C_6H_2O_9Az_4$. Tétranitrophénol (2. 3. 4. 6. 1) *J. J. Blanksma*. Préparation 256.

$C_6H_3O_6Az_3$. Trinitroamidophénol (2. 4. 6. 3. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 259.

$C_6H_4O_5Az_2$. α. Dinitrophénol (1. 2. 4; OH sur 1). *A. F. Holleman et G. Wilhelmy*. Préparation, 432. Conductibilité électrique, 442.

β. Dinitrophénol (1. 2. 6; OH sur 1). *A. F. Holleman et G. Wilhelmy*. Préparation, 432. Conductibilité électrique, 443.

γ. Dinitrophénol (1. 3. 6; OH sur 1). *A. F. Holleman et G. Wilhelmy*. Préparation, 434. Conductibilité électrique, 443.

δ. Dinitrophénol (1. 3. 4; OH sur 1). *A. F. Holleman et G. Wilhelmy*. Préparation, 434. Conductibilité électrique, 443.

ε. Dinitrophénol (1. 3. 2; OH sur 1). *A. F Holleman et G. Wilhelmy*. Préparation, 434. Conductibilité électrique, 443.

ϑ. Dinitrophénol (1. 3. 5; OH sur 1). *A. F. Holleman et G. Wilhelmy*. Préparation, 438. Conductibilité électrique, 443.

C_6H_5OBr. Parabromophénol. *S. Hoogewerff et W. A. van Dorp*. Combinaison avec l'acide phosphorique, 354.

$C_6H_5O_3Az$. Orthonitrophénol. *A. F. Holleman et G. Wilhelmy*. Conductibilité électrique, 444.

Digitized by Google

$C_6H_5O_3Az$. Paranitrophénol. *A. F. Holleman et G. Wilhelmy*. Conductibilité électrique, 444.
Métanitrophénol. *A. F. Holleman et G. Wilhelmy*.. Préparation, 435. Conductibilité électrique, 444.

$C_6H_5O_5Br$. Acide α-céto-β-bromo-β-butène-α.γ-dicarbonique. *A. W. K. de Jong*. Préparation, 203. Poids moléculaire, 204. Sel neutre de barium, 205. Ether éthylique acide, 205. Sels de barium et de potassium de l'éther, 206.

$C_6H_2O_7Az_5$. Trinitrodiamidophénol (2. 4. 6. 3. 5. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 263.

$C_6H_{10}O_6S$. Acide α.mercaptodilactique. *A. W. K. de Jong*. Préparation, 297.

$C_6H_{13}O_3Az$. 2. Nitro-isohexanol primaire. *T. Mousset*. Préparation, 99. Sel sodique, 100. Réduction, 101. Acétate, 106.

$C_6H_{15}OAz$. Isohexanolamine 1.2. *T. Mousset*. Préparation, 101. Dérivé dibenzoïque, 103. Sel de platine, 103.
Isohexanolamine 2.1. *T. Mousset*. Préparation, 107. Dérivé dibenzoïque, 108.

6. IV.

$C_6HO_5Az_2Br_3$. Tribromodinitrophénol (2. 4. 6. 3. 5 1). *J. J Blanksma*. Préparation, 255.

$C_6H_2O_4Az_2Cl_2$. Dichlorodinitrobenzène (1. 3. 4. 6). *J. J. Blanksma et P. C. E. Meerum Terwogt*. Préparation et transformations, 286.
Dichlorodinitrobenzène (1. 2. 4. 5). *J. J. Blanksma*. Préparation, 419.

$C_6H_2O_4Az_3Cl_3$. Trichlorodinitraniline (2. 4. 6. 3. 5. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 255.

$C_6H_2O_4Az_3Br_3$. Tribromodinitraniline (2 4. 6. 3. 5. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 255.

$C_6H_2O_7Az_3Cl$. Chlorotrinitrophénol (3. 2. 4. 6. 1) *S. Tymstra*. Préparation, 293.

$C_6H_2O_7Az_3Br$. Bromotrinitrophénol (3. 2. 4. 6. 1). *S. Tymstra*. Préparation, 293.

$C_6H_3O_2Az_2Br_3$. Tribromonitraniline (4. 5. 6. 2. 1) *J. J. Blanksma*. Préparation, 414.

Digitized by Google

$C_6H_4O_2Az_2Cl_2$ Dichloronitraniline (4.5.2.1). *J. J. Blanksma.* Préparation, 420.

$C_6H_4O_2Az_2Br_2$. Dibromonitraniline. (4.5.2.1) *J. J. Blanksma.* Préparation, 414.

$C_6H_{12}O_2AzCl$. Chloronitroisohexane 1.2. *T. Mousset.* Préparation, 105.

$C_6H_{12}O_2AzBr$. Bromonitroisohexanol primaire. *T. Mousset.* Préparation, 116.

Groupe C_7.

C_7H_8. Toluène. *L. Aronstein et A. S. van Nierop.* Action du soufre; formation de stilbène, 448.

7. II.

$C_7H_6O_2$. Acide benzoïque. *S. Hoogewerff et W. A. van Dorp.* Combinaison avec l'acide dichloracétique, 353.

C_7H_8O. Paracrésol. *S Hoogewerff et W. A. van Dorp.* Combinaison avec l'acide phosphorique, 355.

$C_7H_{14}O_6$. Méthylglucoside. *J. Moll van Charante.* Préparation et propriétés des dérivés tétracétylés des méthylglucosides α et β, 42.

7. III.

$C_7H_3O_8Az_3$. Acide trinitrobenzoïque (2.4.6.1). *P. J. Montagne.* Préparation, 380. Chlorure, 381. Amide, 382 et 393. Monométhylamide, 383. Diméthylamide, 383. Monométhylnitramide, 394.

$C_7H_3O_{12}Az_7$. Pentanitrophénylméthylnitramine *J. J. Blanksma.* Préparation, 266.

$C_7H_2AzBr_2$. Dibromobenzonitrile (1.3.4). *S. Hoogewerff et W. A. van Dorp.* Propriétés, 357.

$C_7H_3O_{10}Az_6$. Tétranitrophénylméthylnitramine (2.3.4.6.1). *J. J. Blanksma.* Préparation, 265.

$C_7H_5O_2Br$. Acide métabromobenzoïque. *S. Hoogewerff et W. A. van Dorp.* Combinaison avec l'acide sulfurique, 350.

$C_7H_5O_8Az_3$. Trinitrophénylméthylnitramine (2.4.6.1). *J. J. Blanksma.* Préparation, 271.

$C_7H_6O_5Az_2$. α. Dinitranisol (1.2.4; OCH_3 sur 1). *A. F. Holleman et G. Wilhelmy.* Préparation, 439.

Digitized by Google

$C_7H_6O_5Az_2$. β. Dinitranisol (1.2.6; OCH_3 sur 1). *A. F. Holleman et G. Wilhelmy*. Préparation, 439.
γ. Dinitranisol (1.3.6; OCH_3 sur 1). *A. F. Holleman et G. Wilhelmy*. Préparation, 441.
δ. Dinitranisol (1.3.4; OCH_3 sur 1). *A. F. Holleman et G. Wilhelmy*. Préparation, 441.
ε. Dinitranisol (1 3.2; OH sur 1). *A. F. Holleman et G. Wilhelmy*. Préparation, 441.
ϑ. Dinitranisol (1.3.5; OH sur 1). *A. F. Holleman et G. Wilhelmy*. Préparation, 441.

$C_7H_6O_7Az_4$. Trinitrométhylamidophénol. *J. J. Blanksma*. Préparation, 260.

$C_7H_{15}O_3Az$. 3. Nitroisoheptanol. *T. Mousset*. Préparation, 111.

$C_7H_{15}O_4Az$. Isopropylglycol isobutylénique mononitré. *T. Mousset*. Préparation, 109.

7. IV.

$C_7H_2O_4AzCl_3$. Acide trichloronitrobenzoïque (2.4.5.?.1). *P. J. Montagne*. Constitution, 379.
Acide trichloronitrobenzoïque (2.4.6.3.1). *P. J. Montagne*. Préparation, 383. Examen cristallographique, 387. Chlorure, 388. Amide, 389 et 394. Examen cristallographique de l'amide, 389. Monométhylamide, 390. Examen cristallographique de la monométhylamide, 390. Diméthylamide, 392. Examen cristallographique de la diméthylamide, 392. Monométhylnitramide, 395. Examen cristallographique de la méthylnitramide, 396.

$C_7H_4O_6Az_4Cl_2$. Dichlorodinitrophénylméthylnitramine (4. 5. 2. 6. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 420.

$C_7H_4O_7Az_3Cl$. Ether méthylique du chlorotrinitrophénol (3. 2. 4. 6. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation et transformations, 323.

$C_7H_4O_8Az_4Cl$. Chlorotrinitrophénylméthylnitramine (1. 2. 4. 6. 3). *J. J. Blanksma*. Préparation, 276.

$C_7H_5O_2Az_2Br_3$. Tribromonitrométhylaniline (4. 5. 6. 2. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 415.

$C_7H_2O_3AzCl_3$. Ether méthylique du dichloronitrophénol (4. 5. 2. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 421.

$C_7H_5O_4Az_2Br$. Dibromonitrophénylméthylnitramine (2. 4. 6. 1) *J. J. Blanksma*. Préparation, 273.

Digitized by Google

$C_7H_5O_4Az_2Br_2$. Dibromonitrophénylméthylnitramine (2. 6. 4. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 271.

$C_7H_5O_6Az_4Cl$. Chlorodinitrophénylméthylnitramine (4. 2. 6. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 274.

$C_7H_5O_6Az_4Br$. Bromodinitrophénylméthylnitramine (2. 4. 6. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 271.
Bromodinitrophénylméthylnitramine (4. 2. 6. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 273.

$C_7H_6O_2AzCl$. Acide chloro-amidobenzoïque ($CO_2H:Cl:AzH_2$ = 1 : 2 : 3). *A. F. Holleman*. Préparation, 56.

$C_7H_6O_2Az_2Cl_2$. Dichloronitrométhylaniline (4. 5. 2. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 420.

$C_7H_6O_2Az_2Br_2$. Dibromonitrométhylaniline (2. 6. 4. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 271 et 275.
Dibromonitrométhylaniline (2. 4. 6. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 272.
Dibromonitrométhylaniline (4. 5. 2. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 414.

$C_7H_6O_3AzCl$. Ether méthylique du chloronitrophénol (5. 2. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 321.

$C_7H_6O_6Az_4Br_2$. Dibromodinitrophénylméthylnitramine (4. 5. 2. 6. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 415.

$C_7H_7O_2Az_2Cl$. Chloronitrométhylaniline (3. 6. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 276.

$C_7H_7O_2Az_2Br$. Bromonitrométhylaniline (2. 4 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 270.
Bromonitrométhylaniline (5. 2. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 277.

$C_7H_5O_8Az_5Br$. Bromotrinitrophénylméthylnitramine (1. 2. 4. 6. 3). *J. J. Blanksma*. Préparation, 278.

Groupe C_8.

C_8H_{10}. Paraxylène. *L. Aronstein et A. S. van Nierop*. Action du soufre; formation de p. p. diméthyldibenzyle et de p. p. diméthylstilbène, 452.
Métaxylène. *L. Aronstein et A. S. van Nierop*. Action du soufre; formation de m.m. diméthylstilbène et de m.m. diméthyldibenzyle, 455.

Digitized by Google

8. II.

$C_8H_6O_3$. Pipéronal. *S. Hoogewerff et W. A. van Dorp.* Combinaison avec l'acide sulfurique, 356.

$C_8H_6O_4$. Acide phtalique. *S. Hoogewerff et W. A. van Dorp.* Combinaison avec l'acide sulfurique, 352

$C_8H_8O_2$. Acide orthotoluique. *S. Hoogewerff et W. A. van Dorp.* Combinaison avec l'acide sulfurique. 351.

Acide paratoluique. *S. Hoogewerff et W. A. van Dorp.* Combinaison avec l'acide sulfurique, 351.

$C_8H_8O_3$. Acide phénylglycolique. *C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein.* Combinaison monométhylénique, 316.

Vanilline. *S. Hoogewerff et W. A. van. Dorp.* Combinaison avec l'acide sulfurique, 356.

$C_8H_{10}O_5$. Acide obtenu de l'acide vinylglycolique. *G. van der Sleen.* Préparation, 243. Sel de barium. 245. Décomposition par la chaleur, 246.

$C_8H_{14}O_2$. Isobutyrate éthyléno-éthylique. *P. Dalle.* Préparation, 136.

$C_8H_{14}O_7$. Acide obtenu de l'acide vinylglycolique. *G van der Sleen.* Préparation, 241.

8. III.

$C_8H_5O_6Az_3$. Dinitrocyanophénylméthylnitramine (2. 4. 6. 1). *J. J. Blanksma.* Préparation, 275.

$C_8H_6O_4Az_4$. Dinitrocyanométhylaniline (2. 4. 6. 1). *J. J. Blanksma.* Préparation, 274.

$C_8H_7O_7Az_3$. Ether méthylique du trinitrométhylphénol (1. 3. 5. 2. 4). *J. J. Blanksma.* Préparation, 332.

$C_8H_7O_8Az_5$. Trinitrophénylméthylnitramine (2. 4. 6. 1). *J. J. Blanksma.* Préparation, 272.

$C_8H_8O_3Az_2$. Paranitrobenzométhylamide. *J. J. Blanksma.* Préparation, 417.

Métanitrobenzométhylamide. *J. J. Blanksma.* Préparation, 417.

$C_8H_8O_6Az_4$. Méthylamidotrinitrotoluène (1. 2. 4. 6. 3). *J. J. Blanksma.* Préparation, 332.

$C_8H_8O_8Az_6$. Trinitrométhylamidophénylméthylnitra-

Digitized by Google

mine (2. 6. 4. 3. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 277 et 278.

$C_8H_9O_4Az$. Ether diméthylique de la nitrorésorcine (4. 1. 3). *J. J. Blanksma*. Préparation, 322.

$C_8H_{10}O_4Az_4$. Dinitrophénylènediméthyldiamine (4.6.1.3). *J. J. Blanksma* et *P. C. E. Meerum Terwogt* Préparation, 290.

8. IV.

$C_8H_5O_3Az_2Cl$. Oxyméthylchloronitrobenzonitrile (1.4.3.2). *J. J. Blanksma*. Constitution, 426.

$C_8H_6O_6Az_4Br_2$. Dibromodinitrophénylèthylnitramine (4. 5. 2. 6. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 416.

$C_8H_6O_7Az_3Cl$. Ether éthylique du chlorotrinitrophénol (3. 2. 4 6. 1). *J J. Blanksma*. Préparation, 325.

$C_8H_7O_2Az_2Br_3$. Tribromonitroéthylaniline (4. 5. 6. 2. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 416.

$C_8H_7O_6Az_4Cl$. Chlorodinitrophénylèthylnitramine (4. 2. 6. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 274.

$C_8H_7O_6Az_4Br$. Bromodinitrophénylèthylnitramine (4. 2. 6. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 273.

$C_8H_7O_8Az_6Br$. Bromodinitrophénylènediméthyldinitramine (4. 2. 6. 5. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 415.

C_8H_8OAzCl. Acétchloroanilide. *J. J. Blanksma*. Transformation en parachloroacétanilide, 366.

$C_8H_8O_2Az_2Cl_2$. Dichloronitroéthylaniline (4. 5. 2. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 421.

$C_8H_8O_2Az_2Br_2$. Dibromonitroéthylaniline (4. 5. 2. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 416.

$C_8H_8O_3AzCl$. Ether éthylique du chloronitrophénol (5. 2. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 322.

$C_8H_8O_6Az_5Br$. Bromodinitrométhylamidophénylméthylnitramine (4. 2. 6. 5. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 415.

$C_8H_9O_2Az_2Br$. Bromonitroéthylaniline (4. 2. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 273.

Bromonitroéthylaniline (5. 2. 1). *J. J Blanksma*. Préparation, 277.

Digitized by Google

Groupe C_9.

9. II.

$C_9H_8O_2$. Acide cinnamique. *S. Hoogewerff* et *W. A van Dorp*. Combinaison avec l'acide dichloracétique, 353; avec l'acide trichloracétique, 353.

$C_9H_{10}O_2$. Acide diméthylbenzoïque (1. 3. 4). *S. Hoogewerff* et *W. A. van Dorp*. Combinaison avec l'acide sulfurique, 351.

Acide diméthylbenzoïque (1. 2, 4). *S. Hoogewerff* et *W. A. van Dorp*. Combinaison avec l'acide sulfurique, 351.

Acide diméthylbenzoïque (1. 4. 2). *S. Hoogewerff* et *W. A. van Dorp*. Combinaison avec l'acide sulfurique, 351.

Acide diméthylbenzoïque (1. 3. 5). *S. Hoogewerff* et *W. A. van Dorp*. Combinaison avec l'acide sulfurique, 351.

$C_9H_{12}O$. Ether méthylique du xylénol symétrique. *J. J. Blanksma*. Préparation, 328.

9. III.

$C_9H_7O_4Az$. Acide paranitrocinnamique. *S. Hoogewerff* et *W. A. van Dorp*. Combinaison avec l'acide sulfurique, 352.

$C_9H_7O_6Az_5$. Dinitrocyanophénylethylnitramine (2. 4. 6. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 275.

$C_9H_8O_4Az_4$. Dinitrocyanoéthylaniline (2. 4. 6. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 274.

$C_9H_9OBr_3$. Ether méthylique du tribromoxylénol symétrique. *J. J. Blanksma*. Préparation, 328.

$C_9H_9O_6Az_3$. Trinitromésitylène. *J. J. Blanksma*. Préparation, 336.

$C_9H_9O_7Az_3$. Ether méthylique du trinitroxylénol symétrique. *J. J. Blanksma*. Préparation, 329.

$C_9H_9O_8Az_5$. Trinitroxylylméthylnitramine (2. 4. 6. 3. 5. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 331.

Ethylnitramidotrinitrotoluène (1. 2 4. 6. 3). *J. J. Blanksma*. Préparation, 333.

Digitized by Google

$C_9H_8O_6Az_3$. Trinitroxylylméthylnitramine (3.5.6.2.4.1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 334.

$C_9H_{10}O_6Az_4$. Méthylamidotrinitroxylène (1. 2. 4. 6. 3. 5). *J. J. Blanksma*. Préparation, 330.

Ethylamidotrinitrotoluène (1.2.4.6.3). *J. J. Blanksma*. Préparation, 333.

$C_9H_{12}O_3S$. Acide pseudocumènesulfonique. *S. Hoogewerff* et *W. A. van Dorp*. Combinaison avec l'acide phosphorique, 356.

9. IV.

$C_9H_6O_5Az_3Cl$. Oxyéthylchlorodinitrobenzonitrile (1. 4. 3. 6. 2). *J. J. Blanksma*. Préparation, 426.

$C_9H_7O_3Az_3Cl$. Oxyéthylchloronitrobenzonitrile (1. 4. 3. 2). *J. J. Blanksma*, Constitution, 426.

$C_9H_8O_3Az_3Cl$. Oxyéthylchloroamidonitro-benzonitrile 1. 4. 3. 6. 2). *J. J. Blanksma*. Préparation, 427.

Groupe C_{10}.

10. II.

$C_{10}H_{12}O$. Métaxylylméthylcétone. *S. Hoogewerff et W. A. van Dorp*. Combinaison avec l'acide sulfurique, 355.

$C_{10}H_{12}O_2$. Acide triméthylbenzoïque (1. 2. 4. 5). *S. Hoogewerff et W. A. van Dorp*. Préparation, 352. Combinaison avec l'acide sulfurique, 352.

$C_{10}H_{16}O_4$. Acide camphorique. *S. Hoogewerff et W. A. van Dorp*. Combinaison avec l'acide acétique, 353; avec l'acide chloracétique, 353; avec l'acide dichloracétique, 354; avec l'acide trichloracétique, 354; avec l'acide isobutyrique, 354.

10. III.

$C_{10}H_{11}O_6Az_3$. Trinitroxylyléthylnitramine (2.4.6.3.5.1.) *J. J. Blanksma*. Préparation, 331.

$C_{10}H_{11}O_{10}Az_7$. Trinitrophénylène diéthyldinitramine (2.4.6.1.3). *J. J. Blanksma*. Préparation, 326.

$C_{10}H_{12}O_6Az_4$. Ethylamidotrinitroxylène (1. 2. 4. 6. 3. 5). *J. J. Blanksma*. Préparation, 331.

$C_{10}H_{13}O_6Az_5$. Diéthyldiamidotrinitrobenzène (1.3.2.4.6). *J. J. Blanksma*. Préparation, 325.

Digitized by Google

Groupe C_{11}.

11. II.

$C_{11}H_{14}O$. Pseudocumylméthylcétone. *S. Hoogewerff et W. A. van Dorp*. Combinaison avec l'acide sulfurique, 355.

Groupe C_{12}.

12. III.

$C_{12}H_8O_7Az_4$. Trinitroanilidophénol. *J. J. Blanksma*. Préparation, 261.

$C_{12}H_9O_6Az_5$. Amidoanilidotrinitrobenzène (1.3.2.4.6). *J. J. Blanksma*. Préparation, 325.

12. IV.

$C_{12}H_8O_2Az_2Br$. Bromonitrodiphénylamine (5.2.1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 277.

12. V.

$C_{12}H_4O_4Az_2Cl_4S_2$. Tétrachlorodinitrodiphényldisulfure (4.5.4'.5'.2.2'). *J. J. Blanksma*. Préparation, 422.

$C_{12}H_6O_4Az_2Br_2S_2$. Dibromodinitrodiphényldisulfure (5.5'.2.2'). *J. J. Blanksma*. Préparation, 422.

Groupe C_{13}.

13. III.

$C_{13}H_8OCl_2$. Dichlorobenzophénone (4.4'). *P. J. Montagne*. Préparation, 24.

$C_{13}H_8O_{10}Az_6$. 2.4.6.Trinitrophényl.4.nitrobenzylnitramine. *J. J. Blanksma*. Préparation, 429.

$C_{13}H_{10}O_7Az_4$. Ether méthylique de l'anilidotrinitrophénol (3.2.4.6.1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 324.

$C_{13}H_{11}O_4Az_3$. 2.Nitrophényl.4.nitrobenzylamine. *J. J. Blanksma*. Préparation, 429.

$C_{13}H_{11}O_6Az_5$. Méthylamidoanilidotrinitrobenzène (1.3.2.4.6). *J. J. Blanksma*. Préparation, 325.

13. IV.

$C_{13}H_6O_5AzCl_2$. 4.4'.Dichloro.3.3'(?).dinitrobenzophénone. *P. J. Montagne*. Préparation et propriétés, 26.

Digitized by Google

$C_{13}H_7O_3AzCl_2$. 4. 4'. Dichloro. 3. nitrobenzophénone. *P. J. Montagne*. Préparation et propriétés, 25.

$C_{13}H_9O_8Az_5Br$. 2 Bromo. 4. 6. dinitrophényl. 4. nitrobenzylnitramine. *J. J. Blanksma*. Préparation, 429.

$C_{13}H_9OAzCl_2$. 4. 4'. Dichloro. 3. aminobenzophénone. *P. J. Montagne*. Préparation et propriétés, 27. Oxydation, 28.

$C_{13}H_9O_4Az_2Br_2$. 4. 6. Dibromo. 2. nitrophényl. 4. nitrobenzylamine. *J. J. Blanksma*. Préparation, 430.

$C_{13}H_{10}O_4Az_2Br$. 2. Bromo. 4. nitrophényl. 4. nitrobenzylamine. *J. J. Blanksma*. Préparation, 429.
4. Bromo. 2. nitrophényl. 4. nitrobenzylamine. *J. J. Blanksma*. Préparation, 430.

$C_{13}H_{11}O_6Az_5$. Méthylamidoanilidotrinitrobenzène (1. 3. 2. 4. 6). *J. J. Blanksma*. Préparation, 325.

Groupe C_{14}.

$C_{14}H_{10}$. Anthracène. *H. Behrens*. Sur la détermination des principales impuretés, 252.

14. II.

$C_{14}H_{10}O_2$. Benzile. *S. Hoogewerff* et *W. A. van Dorp* Combinaison avec l'acide sulfurique, 355.

14. III.

$C_{14}H_8O_2Cl_2$. 4. 4'. Dichlorobenzile. *P. J. Montagne*. Préparation et propriétés, 19.

$C_{14}H_8O_2Az$. Phtalphénylisoimide. *S. Hoogewerff* et *W. A. van Dorp*. Propriétés, 341 et 345.

$C_{14}H_{10}OCl_2$. 4. 4'. Dichlorophénylacétaldéhyde. *P. J. Montagne*. Préparation et propriétés, 36. Oxydation, 37.

$C_{14}H_{10}O_3Cl_2$. Acide dichlorobenzilique 4. 4'. *P. J. Montagne*. Préparation et propriétés, 21. Sel d'argent, 23. Ether méthylique, 23.

$C_{14}H_{12}O_2Cl_2$. 4. 4'. Dichlorohydrobenzoïne. *P. J. Montagne*. Préparation, 17.

$C_{14}H_{12}O_7Az_4$. Ether éthylique de l'anilidotrinitrophénol (3. 2. 4. 6. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 326.

$C_{14}H_{19}O_9Br$. Acétobromoglucose. *J. Moll van Charante*. Préparation, 43.

Digitized by Google

Groupe C_{16}.

$C_{16}H_{16}$. m. m. Diméthylstilbène. *L. Aronstein* et *A. S. van Nierop*. Préparation, 456.
p. p. Diméthylstilbène. *L Aronstein* et *A. S. van Nierop*. Préparation, 453; propriétés, 454.

Groupe C_{17}.

17 III.

$C_{17}H_{33}O_2Az_3$. Produit de condensation du nitroisopentane primaire avec l'alcool méthylique amidopipéridique. *T. Mousset*. Préparation, 117.

Groupe C_{18}.

18 III.

$C_{18}H_{13}O_7Az_5$. Trinitrodianilidophénol (2. 4. 6. 3. 5. 1). *J. J. Blanksma*. Préparation, 264.

Groupe C_{20}.

20 III.

$C_{20}H_{16}O_2Az_2$. Phtaldiphényldiamide. *S. Hoogewerff* et *W. A. van Dorp*. Propriétés, 341.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google